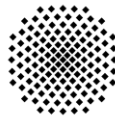


Elementarkinetische Modellierung der Sauerstoffelektrode im wässrigen Elektrolyt für Metall-Luft-Batterien

von

cand. verf. Daniel Eberle



**Universität
Stuttgart**

Universität Stuttgart

Fakultät für Energie-, Verfahrens- und Biotechnik

Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik



Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR) e. V.

Institut für Technische Thermodynamik

Betreuer:

Priv.-Doz. Dr. Wolfgang G. Bessler

Dr. Birger Horstmann

Anmeldung: 01. Februar 2012

Abgabe: 30. Juli 2012

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe von mir verfasst wurde. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen habe ich unter der Angabe der Quellen kenntlich gemacht. Abbildungen ohne Quellenangaben sind eigenständig von mir erstellt worden.

.....

Ort, Datum

.....

Unterschrift

Abstract

The oxygen reduction reaction (ORR) is used in many different applications such as sensor technology, fuel cells or metal-air batteries. It is necessary to get a better understanding of its elementary reaction steps to reduce reaction overpotentials and enable the commercialization of rechargeable metal-air batteries.

Several mechanisms of the ORR have been proposed in the literature. Therefore, we begin by reviewing some reaction mechanisms. Then we concentrate on two distinct reaction mechanisms in aqueous solution, one valid in acidic and one valid in alkaline solution. The parameters for our elementary kinetic models are taken from published density functional theory (DFT) calculations on the surface Pt(111). The mechanism in acidic media [1, 2, 3] distinguishes between three pathways (OO, OOH and HOOH pathway). The alkaline reaction mechanism [4] consists only of one pathway (OO^- pathway) comparable with the OOH pathway in acidic media. To make the alkaline reaction mechanism more general we add the OO pathway.

From binding and activation energies we calculate the parameters needed for our elementary kinetic simulations. A coverage dependence of binding energies is added based on literature data [5]. Elementary kinetic simulations were carried out with the simulation tool DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation). It includes detailed electrochemistry based on thermodynamic consistency. We treat the species adsorbed on active surfaces of the electrodes with mean-field theory.

Our results from elementary kinetic modeling of the reaction mechanism on Pt(111) in acidic media show that for high cell potentials the ORR reacts via the OO pathway. With decreasing potential the ORR proceeds via the OOH pathway which is followed by the HOOH pathway for low potentials. This leads to the working range of the ORR on Pt(111) between 0.9 and 0.4 V. In this potential range we can observe a significant current density; the undesirable HOOH pathway where oxygen is not completely reduced to water does not take place.

After discussing these reaction mechanisms on Pt(111), we extend the general reaction mechanism in acidic media to investigate the influence of different metal catalysts (Ag, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt, and Rh). Thermodynamic data for these catalysts is taken from the literature [6]. Comparing the activities of different metals for different cell potentials, our simulations show that Cu, Pd and Pt are the best catalysts.

The reaction mechanism proposed for alkaline media is used to investigate the ORR for different cell potentials and the discharge of a metal-air battery. The mechanism is implemented in a detailed model of a lithium-oxygen battery including diffusion, real mixture behavior, and the precipitation of lithium hydroxide monohydrate ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (parameters from [7]). Our results show that only the OO^- pathway takes place. For low potential the surface is completely covered with O^{2-} . We observe that overpotentials are smaller in alkaline than in acidic media.

Kurzfassung

Die Sauerstoffreduktionsreaktion (Oxygen Reduction Reaction, ORR) findet in vielen verschiedenen Anwendungen statt, von der Sensorik über Brennstoffzellen bis hin zu Metall-Luft-Batterien. Um Reaktionsüberspannungen zu reduzieren und somit die Kommerzialisierung von Metall-Luft-Batterien voranzutreiben, müssen die Elementarreaktionen der ORR besser verstanden werden.

Verschiedene Reaktionsmechanismen sind in der Literatur zu finden. Deswegen führen wir zunächst einige Reaktionsmechanismen aus der Literatur auf. Danach konzentrieren wir uns auf unterschiedliche Mechanismen in wässriger Lösung, einer davon gilt im Sauren, der andere gilt im Alkalischen. Für die Parameter unserer elementarkinetischen Modellierung haben wir publizierte Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen für die Oberfläche Pt(111) verwendet. Der Reaktionsmechanismus im Sauren [1, 2, 3] unterscheidet zwischen drei Reaktionspfaden (OO-, OOH- und HOOH-Pfad). Der Mechanismus im Alkalischen [4] beinhaltet nur einen Reaktionspfad (OO^- -Pfad), vergleichbar mit dem OOH-Reaktionspfad in saurer Lösung. Um den Reaktionsmechanismus im Alkalischen zu verallgemeinern, fügen wir den OO-Reaktionspfad hinzu.

Aus Bindungs- sowie Aktivierungsenergien berechnen wir die Parameter für unsere elementarkinetischen Simulationen. Basierend auf Literaturdaten [5] haben wir die Oberflächenbedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergien berücksichtigt. Elementarkinetische Simulationen haben wir mit dem Simulationstool DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) durchgeführt. DENIS enthält detaillierte elektrochemische Modelle, die thermodynamisch konsistent sind. Spezies an aktiven Oberflächen haben wir mit der „mean-field“ Theorie beschrieben.

Unsere Ergebnisse, die wir mit der elementarkinetischen Modellierung des Reaktionsmechanismus an Pt(111) im sauren Medium erhalten haben, zeigen, dass für hohe Spannungen die ORR über den OO-Pfad abläuft. Mit abnehmendem Potenzial läuft die ORR über den OOH-Reaktionspfad, gefolgt vom HOOH-Pfad für kleine Spannungen. Dadurch liegt der Arbeitsbereich zwischen 0.9 und 0.4 V. In diesem Potenzialbereich können wir einen signifikanten Stromfluss erkennen. Außerdem findet der HOOH-Reaktionspfad kaum statt, wodurch das Endprodukt Wasser entsteht und eine unvollständige Reduktion des Sauerstoffs vermieden wird.

Um den Einfluss verschiedener Metallkatalysatoren (Ag, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt und Rh) zu untersuchen, haben wir den Reaktionsmechanismus im Sauren erweitert. Hierzu haben wir für diese Katalysatoren thermodynamische Daten aus der Literatur verwendet [6]. Vergleicht man die Aktivitäten der Katalysatoren bei unterschiedlichen Spannungen, zeigen unsere Simulationen, dass Cu, Pd und Pt die höchsten Aktivitäten aufweisen.

Den Reaktionsmechanismus im Alkalischen haben wir verwendet, um die ORR für verschiedene Potenziale zu untersuchen. Zusätzlich haben wir die Entladung einer Metall-Luft-Batterie untersucht. Der Mechanismus wurde in ein detailliertes Modell einer Lithium-Sauerstoff-Batterie implementiert, welches Diffusion, eine reale Mischung und das Ausfallen von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berücksichtigt (Parameter aus [7]). Anhand unserer Ergebnisse konnten wir sehen, dass nur der OO^- -Pfad abläuft. Für niedrige Potenziale ist die Oberfläche komplett mit O^{2-} belegt. Außerdem konnten wir sehen, dass im Alkalischen geringere Überspannungen auftreten als im Sauren.

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Stand der Technik von Metall-Luft-Batterien.....	4
1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit.....	8
2 Hintergrund I: Modellierung elektrochemischer Systeme	9
2.1 Aufbau der elektrochemischen Zelle	9
2.2 Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromdichte	11
2.3 Reaktionsgleichungen/Reaktionskinetik.....	13
2.3.1 Allgemeine Gesetze (elektro-)chemischer Reaktionen	13
2.3.2 Globalreaktionen/Elementarreaktionen	16
2.4 Modellierung mehrerer Phasen	18
2.5 Transport.....	19
2.5.1 Stoff- und Ladungstransport im Elektrolyt.....	19
2.6 Softwareumgebung	20
2.6.1 DENIS	20
2.6.2 Cantera.....	21
2.6.3 Potenzial und Oberflächenbelegungen im Gleichgewicht.....	22
3 Hintergrund II: Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt.....	23
3.1 Literaturüberblick	23
3.1.1 Reaktionspfade	24
3.1.2 Katalysatoren.....	26
3.1.3 Reaktionsmechanismen	28
3.2 Reaktionsmechanismus nach Jacob et al.	34
3.2.1 Grundlegendes.....	34
3.2.2 Erwartungen/Schlussfolgerungen.....	38
3.3 Reaktionsmechanismus nach Anderson et al.	40
3.3.1 Grundlegendes.....	40
3.3.2 Erwartungen/Schlussfolgerungen.....	42
4 Implementierung der Reaktionsmechanismen	43

4.1 Reaktionsmechanismus nach Jacob et al.....	43
4.2 Verschiedene Elektrodenmaterialien nach Nørskov et al.....	48
4.3 Reaktionsmechanismus nach Anderson et al.	51
4.4 Bedeckungsabhängigkeit der Standard-Gibbsenthalpien.....	53
4.5 Gegenelektroden/Anoden.....	55
5 Ergebnisse und Diskussion.....	57
5.1 Reaktionsmechanismus nach Jacob et al.....	57
5.1.1 Thermodynamische Betrachtung	57
5.1.2 Elementarkinetische Simulationen	62
5.2 Einfluss des Katalysatormaterials	70
5.3 Reaktionsmechanismus nach Anderson et al.	73
5.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinie.....	74
5.3.2 Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie	78
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	81
A Anhang.....	85
A.1 Reaktionsmechanismen	85
A.2 Elektrochemische Doppelschicht Elektrode/Elektrolyt.....	86
A.3 Referenzelektroden.....	87
A.4 Thermodynamik	88
Elektrochemisches Potenzial	88
A.5 Kinetik.....	89
Butler-Volmer-Gleichung.....	89
Theorie des Übergangszustands nach Eyring	91
A.6 Transporttheorien	93
Concentrated Solution Theory	93
Dilute Solution Theory	95
A.7 Mathematische Operatoren.....	95

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Energieverbrauch in 10^{15} Btu verursacht durch den Transportsektor (beinhaltet Transport von Menschen und Gütern über den Land-, Luft- und Wasserweg; Prognosen für die Jahre 2015-2035); entnommen aus [8].	1
Abbildung 1-2: Weltweite Kohlendioxid-Emissionen nach Energieträgern in Milliarden Tonnen (Prognosen für die Jahre 2015-2035); entnommen aus [8].	2
Abbildung 1-3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Luft-Batterie während der Entladung.	5
Abbildung 1-4: Prinzip einer Gasdiffusionselektrode anhand einer Lithium-Luft-Kathode.	7
Abbildung 2-1: Wiederholeinheit bestehend aus bis zu sieben Einheiten zur Berechnung elektrochemischer Zellen (Einheiten mit gestrichelter Linie sind optional) [17].	10
Abbildung 2-2: Verlauf des elektrischen Potenzials in einer elektrochemischen Zelle entlang der y-Koordinate (Poren der Elektroden sind mit Elektrolyt gefüllt) [18].	12
Abbildung 2-3: Modellvorstellung einer Ladungstransferreaktion zwischen zwei Phasen (a) und drei Phasen (b) (Phasengrenze pb ist in (a) eine Fläche und in (b) eine Linie); gezeigt ist die Sauerstoffreduktionsreaktion.	16
Abbildung 2-4: Code-Struktur DENIS [19].	21
Abbildung 3-1: Modelle für die Sauerstoffadsorption an einer Metalloberfläche sowie zugehörige Reaktionspfade nach Yeager et al. [26].	25
Abbildung 3-2: Aktivitäten der Sauerstoffreduktion (abgeschätzt mit der Geschwindigkeitskonstante des reaktionsbestimmenden Schritts) über der Sauerstoffbindungsenergie; DFT-Rechnungen; Schaubild entnommen aus [6].	27
Abbildung 3-3: Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt nach Wroblowa et al. (siehe in [22]).	28
Abbildung 3-4: Modelle der Sauerstoffreduktion im alkalischen Elektrolyt an der Elektrodenoberfläche; (A)-„pseudosplitting“-Mechanismus nach Evans [30], (B)-Peroxid-Mechanismus nach Tseung et al. [31] (siehe in [22]).	31
Abbildung 3-5: Modell der Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt an Pt(111) nach Rossmeisl et al. [23]; Reaktionsbeginn links oben.	32

Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des „Innensphären“- und „Außensphären“-Elektronentransfers (dargestellt durch (a) und (b)); links-saurer Elektrolyt, rechts-alkalischer Elektrolyt; IHP-innerhalb der „starren“ Doppelschicht, OHP-äußere Helmholtz-Fläche; nach [32]....	33
Abbildung 3-7: Gibbssenthalpie über der Reaktionskoordinate für Reaktion $A + B \rightarrow C$; Fragezeichen kennzeichnen Unbekannte im Reaktionsmechanismus.	36
Abbildung 3-8: Mögliche Oberflächenreaktionen; Adsorption, Reaktionsschritt nach Langmuir-Hinshelwood oder Eley-Rideal sowie Desorption.	36
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung von OO-, OOH- und HOOH-Mechanismen der Sauerstoffreduktion nach Jacob et al. [1].	37
Abbildung 3-10: Potenzialabhängige Geschwindigkeitskonstanten; k_{OO} , k_{OOH} und k_{HOOH} stellen jeweils den langsamsten Schritt der drei Sauerstoffreduktionsmechanismen dar, k_{out} steht für die Geschwindigkeitskonstante der Produktion von H_2O (langsamster Reaktionsschritt auf dem Weg von Spezies HO^* zu H_2O), $k_{H_2O_2-desorb}$ ist die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante von $H_2O_2^*$; k wird nur als relative Größe angegeben, gestrichelte Linien symbolisieren Ad- oder Desorption; entnommen aus [2].	39
Abbildung 3-11: Cluster-Modell des ersten Reduktionsschritts (O_2^* zu $O_2 -^*$ nach Anderson et al. [4].	40
Abbildung 3-12: Cluster-Modell des zweiten Reduktionsschritts (O^* zu HO^*) nach Anderson et al. [4].	41
Abbildung 3-13: Cluster-Modell des dritten Reduktionsschritts (HO^* zu H_2O^*) nach Anderson et al. [4].	41
Abbildung 4-1: Darstellung der Adsorptionsmöglichkeiten nach Jacob et al. an Pt(111) aus der Vogelperspektive sowie in der Seitenansicht [1].	46
Abbildung 4-2: O Bindungsenergie über der O Bedeckung an Pt(111) nach Légaré [5] anhand von DFT-Rechnungen; Gerade wurde durch lineares Fitten erzeugt.	54
Abbildung 5-1: Sauerstoffreduktionsmechanismus dargestellt anhand von Gibbssenthalpien; Halbzellpotenzial gegenüber RHE beträgt 1.23 V; (a) keine Bedeckung der Oberfläche; (b) Bedeckung der Oberfläche von 0.8.	59
Abbildung 5-2: Sauerstoffreduktionsmechanismus dargestellt anhand von Gibbssenthalpien; Halbzellpotenzial gegenüber RHE beträgt 0.5 V; (a) keine Bedeckung der Oberfläche; (b) Bedeckung der Oberfläche von 0.8.	60
Abbildung 5-3: Sauerstoffreduktionsmechanismus dargestellt anhand von Gibbssenthalpien; Halbzellpotenzial gegenüber RHE beträgt 0 V; (a) keine Bedeckung der Oberfläche; (b) Bedeckung der Oberfläche von 0.8.	61

Abbildung 5-4: Strom-Spannungs-Kennlinie der Sauerstoffelektrode durch elementarkinetische Simulation (lineare Darstellung); OCV gegenüber der Wasserstoffelektrode beträgt 1.23 V.	63
Abbildung 5-5: Strom-Spannungs-Kennlinie der Sauerstoffelektrode durch elementarkinetische Simulation (logarithmische Darstellung); OCV gegenüber der Wasserstoffelektrode beträgt 1.23 V.	64
Abbildung 5-6: Reaktionsraten über der Zellspannung für die repräsentativen Reaktionen der drei Mechanismen OO, OOH sowie HOOH (Dissoziationsreaktionen der jeweiligen Mechanismen).	64
Abbildung 5-7: Fitten der beiden „linearen“ Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinie (logarithmische Darstellung) mit der Butler-Volmer-Gleichung; Grenzstromdichte i_0 sowie Symmetriefaktor α in Diagramm angegeben.....	65
Abbildung 5-8: Reaktionsraten der Ad- und Desorptionsreaktionen über der Zellspannung (Sauerstoffadsorption sowie Wasserdessorption).	66
Abbildung 5-9: Raten der Reaktionsschritte nach LH und Rate des vorangegangenen Protonentransfers nach ER über der Zellspannung.	66
Abbildung 5-10: Reaktionsraten der Reduktionsschritte nach ER über der Zellspannung.	67
Abbildung 5-11: Linearer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.	68
Abbildung 5-12: Logarithmischer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.	68
Abbildung 5-13: Verteilung der Reaktionen bei einer Zellspannung von 0.9 V; 100 % bedeutet, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über diesen Weg abläuft.....	69
Abbildung 5-14: Verteilung der Reaktionen bei einer Zellspannung von 0.4 V; 100 % bedeutet, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über diesen Weg abläuft.....	70
Abbildung 5-15: Verteilung der Reaktionen bei einer Zellspannung von 0.1 V; 100 % bedeutet, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über diesen Weg abläuft.....	70
Abbildung 5-16: Strom-Spannungs-Kennlinien der Sauerstoffelektrode verschiedener Metallkatalysatoren durch elementarkinetische Simulation (lineare Darstellung).....	71
Abbildung 5-17: Stromdichten verschiedener Metallkatalysatoren über der Sauerstoffadsorptionsenergie bei einer Zellspannung von 0.8 V (logarithmische Darstellung).	72
Abbildung 5-18: Stromdichten verschiedener Metallkatalysatoren über der Sauerstoffadsorptionsenergie bei einer Zellspannung von 0.6 V (logarithmische Darstellung); „Volcano“-Verlauf der Stromdichten gekennzeichnet durch schwarze Linie.....	72
Abbildung 5-19: Stromdichten verschiedener Metallkatalysatoren über der Sauerstoffadsorptionsenergie bei einer Zellspannung von 0.4 V (logarithmische Darstellung).	73

Abbildung 5-20: Strom-Spannungs-Kennlinie der Lithium-Sauerstoff-Batterie durch elementarkinetische Simulation; OCV gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V (lineare Darstellung).	74
Abbildung 5-21: Strom-Spannungs-Kennlinie der Lithium-Sauerstoff-Batterie durch elementarkinetische Simulation; OCV gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V (logarithmische Darstellung).	75
Abbildung 5-22: Reaktionsraten über der Zellspannung für die repräsentativen Reaktionen der zwei Mechanismen OO sowie OO ⁻ (Dissoziationsreaktion des jeweiligen Mechanismus).	75
Abbildung 5-23: Reaktionsraten der Ad- und Desorptionsreaktionen über der Zellspannung (Sauerstoffadsorption sowie Wasserdessorption).	76
Abbildung 5-24: Raten der Reduktionsreaktionen sowie des Protonentransfers an O ⁻ über der Zellspannung.	77
Abbildung 5-25: Linearer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.	77
Abbildung 5-26: Logarithmischer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.	78
Abbildung 5-27: Zellspannung, mittlere Molalität sowie mittlerer Volumenanteil von LiOH über der Länge der Batterie während der Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie mit einer Stromdichte von 0.2 A/m ² ; OCV gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V.....	79
Abbildung 5-28: Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies während der Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie mit einer Stromdichte von 0.2 A/m ² (logarithmischer Verlauf).....	79
Abbildung A-1: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion im wässrig alkalischen Elektrolyt [28].	85
Abbildung A-2: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht während Reduktion an der Kathode; ϕ_{Ca} – Potenzial der Kathode, ϕ_{OHP} – Potenzial der äußeren Helmholtzschicht (OHP), ϕ_{El} – Potenzial des Elektrolyts, $\Delta\phi_H$ – Potenzialdifferenz der starren Doppelschicht, $\Delta\phi_{Diff}$ – Potenzialdifferenz der diffusen Doppelschicht und $\Delta\phi_G$ – Galvani-Potenzialdifferenz [14].	86
Abbildung A-3: Prinzipieller Verlauf der Freien Gibbs Enthalpie über der Reaktionskoordinate für die Theorie des Übergangszustands [42].....	92

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Verschiedene Mechanismen der Sauerstoffreduktion; reaktionsbestimmende Schritte im sauren oder alkalischen Elektrolyt gekennzeichnet durch Angabe des Katalysators (Platin oder Gold) [22].	30
Tabelle 4-1: Reaktionsgleichungen der Sauerstoffreduktion nach Jacob et al. [1, 2, 3] aller drei Mechanismen (OO (1), OOH (2) und HOOH (3)); Aktivierungsenergien und Symmetriefaktoren berechnet nach Werten von Jacob et al. [1, 2].	44
Tabelle 4-2: Adsorptionsenergien, Atom-Atom-Bindungsenergien ungebundener Moleküle und Dissoziationsenergien adsorbierter Moleküle [eV]; aus DFT-Rechnungen an Pt(111) von Jacob et al. [1].	45
Tabelle 4-3: Anzahl belegter Platinplätze der Oberflächenspezies nach Jacob et al. [1] (thermische und Solvationseffekte berücksichtigt) sowie Festlegung für unsere kinetische Modellierung unter Berücksichtigung der Molekül- bzw. Atomgröße.	46
Tabelle 4-4: Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies berechnet nach Werten von Jacob et al. [1, 2].	48
Tabelle 4-5: Reaktionswärmen ΔE_{HO} der Reaktionsgleichung (4-5) und ΔE_O der Reaktionsgleichung (4-6) für verschiedene Übergangsmetalle nach Nørskov et al. [6]; Bedeckung der Oberfläche beträgt ein Viertel.	49
Tabelle 4-6: Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies für verschiedene Übergangsmetalle; berechnet nach Werten von Nørskov et al. [6] sowie den Trends von Jacob et al. [1, 2].	51
Tabelle 4-7: Reaktionsgleichungen der Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium nach Anderson et al. [4]; die Dissoziationsreaktion 6 wurde hinzugefügt; Aktivierungsenergien und Symmetriefaktoren berechnet nach Werten von Anderson et al. [4] sowie Jacob et al. [1, 2].	52
Tabelle 4-8: Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies berechnet nach Werten von Anderson et al. [4] sowie Jacob et al. [1, 2].	52
Tabelle 4-9: Anzahl belegter Platinplätze der Oberflächenspezies nach Anderson et al. [4] (Solvationseffekte berücksichtigt) sowie Festlegung für unsere kinetische Modellierung unter Berücksichtigung der Molekül- bzw. Atomgröße.	53

Nomenklatur

Variable	Einheit	Beschreibung
a	$[-]$	Aktivität
$A^{A/V}$	$[-]$ bzw. $[m^{-1}]$	spezifische Oberfläche bezogen auf Fläche bzw. Volumen
c	$[mol \cdot m^{-3}]$ bzw. $[mol \cdot m^{-2}]$	Konzentration in Bulk-Phase bzw. auf der Oberfläche
$c_p^*(T)$	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
D	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	Diffusionskoeffizient
D^{eff}	$[m^2 \cdot s^{-1}]$	effektiver Diffusionskoeffizient
E	$[J]$	Energie
E_{act}^f	$[J \cdot mol^{-1}]$	Aktivierungsenergie Vorwärtsreaktion
G^f	$[J \cdot mol^{-1}]$	potenzialabhängige Barriere Vorwärtsreaktion
\mathcal{G}_{corr}^*	$[J]$ bzw. $[J \cdot mol^{-1}]$	oberflächenbedeckungsabhängige Gibbskorrektur
G	$[J]$	freie Enthalpie
h	$[J \cdot mol^{-1}]$	molare Enthalpie
h^0	$[J \cdot mol^{-1}]$	molare Enthalpie bei Standardbedingungen
i^A	$[A \cdot m^{-2}]$	Stromdichte
i_0^A	$[A \cdot m^{-2}]$	Austauschstromdichte
$i_{dl}^{A/V}$	$[A \cdot m^{-2}]$ bzw. $[A \cdot m^{-3}]$	Anteil an Stromdichte verursacht durch elektrische Doppelschicht
$i_F^{A/V}$	$[A \cdot m^{-2}]$ bzw. $[A \cdot m^{-3}]$	Faradayscher Anteil an Stromdichte
k_b		Rückwärtsreaktionskonstante
k_f		Vorwärtsreaktionskonstante
k_0^f		präexponentieller Faktor Vorwärtsreaktion

K	$[-]$	Wechselwirkungskoeffizient in „Concentrated Solution Theory“
K_{eq}	$[-]$	Gleichgewichtskonstante
K_{H}	$[\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$	Henry-Konstante
L_{elde}	$[\text{m}]$	Dicke von Anode oder Kathode
$l_{\text{tpb}}^{\text{A/V}}$	$[\text{m}^{-1}]$ bzw. $[\text{m}^{-2}]$	Länge Dreiphasengrenzlinie bezogen auf Fläche bzw. Volumen
m	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$	Molalität; Verhältnis Stoffmenge zu Masse
M	$[\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$	molare Masse
n	$[\text{mol}]$	Stoffmenge
\dot{n}	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	flächenbezogene Teilchenstromdichte
\dot{n}_{diff}	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	flächenbezogene Teilchenstromdichte durch Diffusion
\dot{n}_{mig}	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$	flächenbezogene Teilchenstromdichte durch Migration
N	$[-]$	Teilchenzahl
p	$[\text{Pa}]$	Druck
Q	$[\text{C}]$	elektrische Ladung
r_{b}	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ bzw. $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	Rückwärtsreaktionsrate für Reaktion zwischen zwei Phasen bzw. zwischen drei Phasen
r_{f}	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ bzw. $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	Vorwärtsreaktionsrate für Reaktion zwischen zwei Phasen bzw. zwischen drei Phasen
R_{elyt}	$[\Omega \cdot \text{m}^2]$	Ohmscher Widerstand im Elektrolyt multipliziert mit Elektrolytfläche für flache Elektroden
R_k	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$	Nettoreaktionsrate Phase k
s	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	molare Entropie
s^0	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	molare Entropie bei Standardbedingungen
\dot{s}	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$ bzw. $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	Nettoreaktionsrate für Reaktion zwischen zwei Phasen bzw. zwischen drei Phasen
S	$[\text{J} \cdot \text{K}^{-1}]$	Entropie
$t^{+/-}$	$[-]$	Überföhrungszahl

T	[K]	Temperatur
U	[V]	Zellspannung
$U_{\text{elde,work}}$	[V]	Potenzialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode
V	[m ³]	Volumen
V_{R}	[m ³]	Reaktionsvolumen
w	[m·s ⁻¹]	durchschnittliche Geschwindigkeit verursacht durch Migration und Diffusion
X	[-]	Name der chemischen Spezies
z	[-]	Anzahl übertragener Elektronen
α	[-]	Durchtritts-/Symmetriefaktor
β	[-]	Temperaturexponent
β_{B}	[-]	Bruggemann-Koeffizient
γ	[-]	Aktivitätskoeffizient
Γ_{surf}	[mol·m ⁻²]	Dichte der Oberfläche
ε_k	[-]	Volumenanteil Phase k
η	[V]	Aktivierungsüberspannung
θ	[-]	Oberflächenbelegung
κ	[-]	Wahrscheinlichkeit für Weiterreaktion des aktivierten Komplexes; $0 \leq \kappa \leq 1$
μ	[J·mol ⁻¹]	chemisches Potenzial
μ^*	[J·mol ⁻¹]	chemisches Potenzial der Reinstoffe
$\tilde{\mu}$	[J·mol ⁻¹]	elektrochemisches Potenzial
$\Delta\mu$	[J·mol ⁻¹]	chemische Potenzialdifferenz der Reaktion
$\Delta\mu^*$	[J·mol ⁻¹]	chemische Reinstoffpotenzialdifferenz der Reaktion
$\Delta\tilde{\mu}$	[J·mol ⁻¹]	elektrochemische Potenzialdifferenz der Reaktion
ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient
ρ	[kg·m ⁻³]	Massendichte

σ	[-]	Anzahl belegter Oberflächenplätze
τ	[-]	Tortuosität
ϕ	[V]	Galvani-Potenzial
ϕ_{elde}	[V]	elektrisches Potenzial Elektrode
ϕ_{elyte}	[V]	elektrisches Potenzial Elektrolyt
$\Delta\phi$	[V]	Potenzialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt

Konstante	Wert	Beschreibung
e	$1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
F	$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	Faradaykonstante
h_{p}	$6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Plancksches Wirkungsquantum
k_{B}	$1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmannkonstante
N_{A}	$6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Zahl
p^0	$1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	Druck bei Standardbedingungen
R	$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
T^0	298.15 K	Temperatur bei Standardbedingungen

Vorwort

Die vorliegende Masterarbeit habe ich im Zeitraum von Februar bis Juli 2012 am Institut für Technische Thermodynamik (ITT) des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Stuttgart erstellt. Ich war in der Forschungsgruppe Modellierung und Simulation von elektrochemischen Energiesystemen unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. Wolfgang G. Bessler tätig.

Ich möchte die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen Personen zu bedanken, ohne die meine Masterarbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen wäre.

Ich bedanke mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Wolfgang G. Bessler und den anderen Gruppenmitgliedern dafür, dass ich meine Masterarbeit in ihrer Arbeitsgruppe durchführen konnte. Mit meinen Fragen konnte ich mich immer an sie wenden.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Birger Horstmann, der mich hervorragend unterstützt hat. Durch sein breites Fachwissen konnte er mir immer weiterhelfen und ich habe viel von ihm gelernt.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, vor allem bei meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin, die mich während meines Studiums immer unterstützt haben.

1 Einführung

1.1 Motivation

Der weltweite Energieverbrauch ist in den letzten Jahren immer weiter gestiegen. Allein im Jahr 2008 wurden rund 150 Billionen Kilowattstunden verbraucht. Bis zum Jahr 2035 soll der Energieverbrauch der Welt sogar um 53 Prozent zunehmen. Auf den Transportsektor (siehe Abbildung 1-1) waren 2008 knapp 20 Prozent des Gesamtenergieverbrauchs zurückzuführen [8].

Region	2008	2015	2020	2025	2030	2035	Average annual percent change, 2008-2035
OECD	59.3	60.4	61.2	61.9	63.2	64.8	0.3
Americas	33.2	34.1	34.6	35.3	36.4	38.0	0.5
Europe	18.8	18.7	18.8	18.7	18.9	18.9	0.0
Asia	7.4	7.5	7.8	7.9	7.9	7.9	0.3
Non-OECD	38.9	51.6	58.7	67.2	73.3	77.3	2.6
Europe and Eurasia	7.2	7.8	8.1	8.5	9.1	9.5	1.0
Asia	16.3	26.1	31.7	37.9	40.7	42.2	3.6
Middle East	5.4	6.1	6.3	7.2	8.7	9.5	2.2
Africa	3.6	3.8	4.0	4.4	4.8	5.3	1.5
Central and South America	6.4	7.7	8.6	9.2	10.0	10.7	1.9
World	98.2	111.9	119.9	129.1	136.5	142.1	1.4

Note: Totals may not equal sum of components due to independent rounding.

Abbildung 1-1: Energieverbrauch in 10^{15} Btu verursacht durch den Transportsektor (beinhaltet Transport von Menschen und Gütern über den Land-, Luft- und Wasserweg; Prognosen für die Jahre 2015-2035); entnommen aus [8].

Nur etwa 19 Prozent des weltweit produzierten Stroms wurden 2008 durch erneuerbare Energien generiert. 2035 soll der Anteil durch regenerative Energien 23 Prozent betragen. Der größte Anteil an Strom wird dabei nach wie vor aus fossilen Energieträgern wie Erdöl, Kohle und Erdgas gewonnen [8].

Über die Menge der vorhandenen fossilen Weltenergieserven und wann diese erschöpft sein werden, wird viel spekuliert. Die Veröffentlichung „*When will fossil fuel reserves be diminished?*“ geht davon aus, dass die weltweiten Öl- und Gasreserven in etwa 40 Jahren verbraucht sein werden. Die Kohlereserven sollen in etwa 110 Jahren erschöpft sein [9]. Werden zusätzlich zu den Energiereserven noch konventionelle sowie unkonventionelle Ressourcen betrachtet, so geht das Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe in ihrer Studie „*Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffe*

2006“ davon aus, dass das weltweit vorhandene Öl noch 140 Jahre reicht, Gas in etwa 640 Jahren und Kohle in 3500 Jahren verbraucht sind [10]. Fraglich ist nur, ob sich eine Förderung der konventionellen und nichtkonventionellen Ressourcen ökonomisch überhaupt auszahlt.

Einhergehend mit dem Verbrauch von immer mehr fossilen Brennstoffen steigen auch die Emissionen an Kohlendioxid (siehe Abbildung 1-2), Kohlenmonoxid, organischen Verbindungen und Stickoxiden, um nur einige Vertreter zu nennen. Dies verstärkt wiederum den Treibhauseffekt. Toxische Stoffe schädigen außerdem Mensch und Umwelt.

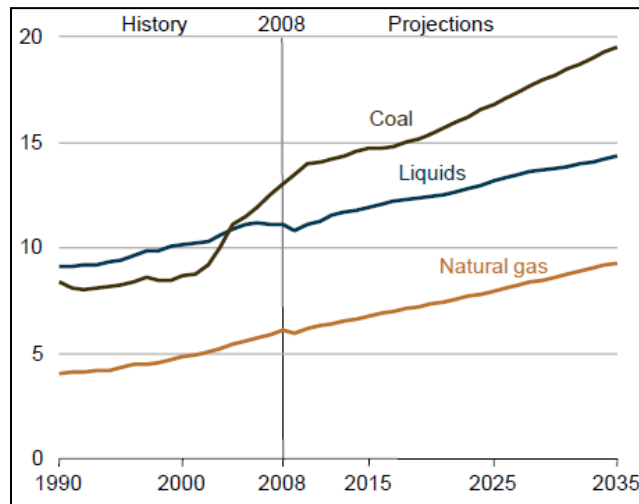


Abbildung 1-2: Weltweite Kohlendioxid-Emissionen nach Energieträgern in Milliarden Tonnen (Prognosen für die Jahre 2015-2035); entnommen aus [8].

Nicht nur fossile Energieträger haben die Industrialisierung in den letzten Jahrzehnten so schnell vorangebracht, auch die Atomkraft war dabei ein wichtiger Faktor. Trotz der Vorteile gegenüber der Nutzung von fossilen Energieträgern birgt die Kernenergie viele Sicherheitsrisiken. Außerdem ist die Frage der Entsorgung radioaktiver Abfälle bisher nur unzureichend gelöst.

Tatsache ist, dass der Energiebedarf der Welt nur mittels erneuerbarer Energien nachhaltig gestillt werden kann. Außerdem kann durch den Ausbau regenerativer Energien die Abhängigkeit von Exporteuren fossiler Brennstoffe verringert werden. Energiegewinnung aus fossilen Energieträgern und Atomkraft sollten also als Übergangslösungen hin zu einer Versorgung mit erneuerbaren Energien betrachtet werden. Deutschland mit seinen vielen Unternehmen in der Automobilbranche will deshalb vermehrt auf die Nutzung regenerativer Energien im Transportsektor setzen. Im Zusammenspiel mit neuen Antriebstechniken, wie dem Elektroantrieb, kann im Transportsektor der Wechsel von fossilen hin zu regenerativen Energiequellen in den nächsten Jahrzehnten möglicherweise gelingen. Deswegen hat die deutsche Bundesregierung mit dem „Nationalen Entwicklungsplan Elektromobilität“ das Ziel gesetzt, dass bis zum Jahr 2020 in Deutschland mehr als eine Million Elektrofahrzeuge auf den Straßen fahren sollen [11]. Nichtsdestotrotz müssen zum Gelingen noch viele Hürden überwunden werden. Der Endenergieanteil erneuerbarer Energien am Gesamtstrommix in Deutschland lag 2007 bei nur knapp 17 Prozent [12]. Außerdem ist mit dem Ausbau fluktuierender erneuerbarer Energien, z.B. durch Windkraftanlagen, ein Ausbau der Stromnetze unabdingbar. Des Weiteren muss überschüssiger Strom, der z.B. nachts durch Windkraftanlagen anfällt, gespeichert und bei Bedarf wieder ins Netz gespeist werden. Die Entwicklung neuer Speichertechnologien oder die Verbesserung bisher bestehender Speichertechnologien ist deshalb von großer Bedeutung und muss zukünftig verstärkt vorangetrieben werden.

Elektrochemische Energiespeicher sollen dabei eine tragende Rolle spielen. Dazu gehören Batterien und Brennstoffzellen. Bei beiden Systemen wird mittels elektrochemischer Energiewandler chemische Energie in elektrische umgewandelt. Brennstoffzellen benötigen hierzu einen Brennstoff, der dem System von außen zugeführt werden muss. Batterien benötigen hingegen keinen Brennstoff von außen. Hier erfolgt die Zufuhr von Energie durch eine Umwandlung von elektrischer in chemische Energie direkt in der Batterie. Man spricht von Sekundärzellen, also wiederaufladbaren Batterien, falls die elektrochemischen Reaktionen umkehrbar sind. Primärzellen können nicht wiederaufgeladen werden. Vergleicht man Batterien und Brennstoffzellen, so weisen Batterien eine hohe Flexibilität auf, da sie im Gegensatz zu Brennstoffzellen keine Reservoirs brauchen, in denen der Brennstoff gelagert wird. Bei Brennstoffzellen können aber höhere Energiedichten als bei Batterien erreicht werden. Um auch für Batterien auf höhere Energiedichten zu kommen, müssen neue Aktivmaterialien verwendet werden.

Unter den bisher erhältlichen kommerziellen wiederaufladbaren Batterien besitzen Lithium-Ionen-Batterien die höchste Energiedichte (Einzelzelle: Blei ~ 40 Wh/kg, Nickel-Cadmium ~ 40 Wh/kg, Nickel-Metallhydrid ~ 50 Wh/kg und Lithium-Ionen ~ 160 Wh/kg [13]). Beim Entladevorgang der Lithium-Ionen-Batterie werden Lithium-Ionen aus dem Wirtsgitter der negativen Elektrode (Anode) ausgelagert. Beim Aufladevorgang werden die Ionen wieder in das Wirtsgitter eingelagert. Das Wirtsgitter besteht aus Kohlenstoff, wobei es sich meist um Graphit handelt. Die Interkalationsverbindung LiC_x kann im Falle von Graphit ein Verhältnis von maximal einem Lithium pro sechs Kohlenstoffatomen ($x = 6$) einbauen. Die Gegenelektrode besteht aus Interkalationsverbindungen von Übergangsmetalloxiden. Dabei handelt es sich meist um LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMn_2O_4 werden mittlerweile auch eingesetzt. Beim Entladen werden die Lithium-Ionen aus der negativen Elektrode in die Kanal- oder Schichtstruktur der positiven Elektrode (Kathode) eingebaut. Als Leitsalze bzw. Elektrolyte werden LiPF_6 , LiBF_4 oder LiAsF_6 verwendet. Räumlich und elektrisch sind die beiden Elektroden durch einen porösen Separator (z.B. Polypropylen) getrennt. Dieser ist für die Ionen durchlässig [14].

Die Alterung der Lithium-Ionen-Batterie wird durch die Zersetzung der Materialien (Elektrolyt, Kathode, etc.) sowie durch die Abscheidung von metallischem Lithium, insbesondere bei tiefen Temperaturen, verursacht. Erwünscht ist hingegen die Bildung der sogenannten „*Solid Electrolyte Interface*“ (SEI). Die SEI entsteht beim ersten Ladevorgang der Lithium-Ionen-Batterie auf der negativen Elektrode unter Kapazitätsverlust. Dabei handelt es sich um eine dünne Deckschicht, welche ionisch leitend ist und den direkten Kontakt mit dem Elektrolyt verhindert. Die SEI sorgt dafür, dass der Elektrolyt das Wirtsgitter nicht aufweiten und somit schädigen kann. Erreicht man, dass diese Schicht während weiterer Entlade- und Ladevorgänge stabil bleibt, kann die Sicherheit während des Betriebs sowie die Zyklierbarkeit verbessert werden [14].

Mit der Energiedichte heutiger Lithium-Ionen-Batterien beträgt die Reichweite im Automobilbereich nur etwa 130 km (Gewicht des Batterie-Packs 200 kg, Energiedichte des Batterie-Packs 105 Wh/kg). Zukünftige Lithium-Ionen-Batterien mit verbesserter Leistungsabgabe und Zyklenstabilität könnten die Reichweite auf circa 270 km erhöhen (Gewicht des Batterie-Packs 200 kg, Energiedichte des Batterie-Packs 210 Wh/kg) [15]. Aber auch mit der Energiedichte zukünftiger Lithium-Ionen-Batterien liegt die maximale Fahrstrecke im Automobilbereich deutlich unter den gewünschten 500 km. Sowohl Lithium-Luft als auch Lithium-Schwefel könnten zukünftig als kommerzielle Systeme in Frage kommen, insbesondere wenn es darum geht die Energiedichte zu erhöhen. Mit einer Lithium-Luft-Einzelzelle sind theoretisch 11 680 Wh/kg möglich. Praktisch wird die Energiedichte auf maximal 1700 Wh/kg geschätzt, was ungefähr dem Wert von Benzin entspricht. Die Lithium-Schwefel-Batterie erreicht praktische Energiedichten von etwa 370 Wh/kg [13].

Der Hauptunterschied zu kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien liegt darin, dass Sauerstoff und Schwefel als Aktivmaterialien eingesetzt werden. LiCoO_2 , LiNiO_2 sowie LiMn_2O_4 werden also durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt. Bei Lithium-Luft- sowie Lithium-Schwefel-Batterien gehen die Lithium-Ionen chemische Bindungen mit dem Aktivmaterial ein (Konversion). Im Vergleich zur Interkalationselektrode von Lithium-Ionen-Batterien ist dadurch kein Wirtsmaterial notwendig. Bei Lithium-Ionen-Batterien gehen Lithium-Ionen hingegen keine chemische Bindung mit dem Aktivmaterial ein, wodurch sich weniger Teilchen in die Struktur einlagern können und Wirtsmaterial benötigt wird. Dadurch sinkt die Energiedichte.

1.2 Stand der Technik von Metall-Luft-Batterien

Metall-Luft-Batterien wie die Zink-Luft-Batterie sind kommerziell bisher nur als Primärzelle erhältlich oder stehen im Falle der Lithium-Luft-Batterie kurz vor einer Kommerzialisierung als Primärzelle. Deshalb beschäftigen sich gegenwärtig viele Forschungsgruppen mit wiederaufladbaren Metall-Luft-Technologien, die, betrachtet man die Energiedichte, enormes Potenzial besitzen. Im Idealfall soll dabei Sauerstoff aus der umgebenden Luft bezogen werden. Dadurch muss in die Kathode kein Aktivmaterial eingelagert werden. Die Kathode besteht somit hauptsächlich aus Stromableiter und einem die elektrochemische Reaktion beschleunigenden Katalysator. Das wiederaufladbare System Lithium-Luft ist besonders interessant, da mit diesem System theoretisch die größte Energiedichte erreicht werden kann. Außerdem ist viel Erfahrung im Umgang mit Lithium vorhanden.

Als Aktivmaterial wird in der Anode metallisches Lithium verwendet. Lithium ist das leichteste Element im Periodensystem der Elemente mit 0.534 g/cm^3 [15]. Die elektrochemische Reaktion (siehe Reaktionsgleichung (1-1)) besitzt das niedrigste Standardbezugspotenzial gegenüber einer Normal-Wasserstoff-Elektrode von 3.045 Volt [16].



Herkömmliche Lithium-Ionen-Einzelsellen kommen heutzutage auf praktische Energiedichten zwischen 100 und 200 Wh/kg. Im Vergleich zu Lithium-Ionen-Einzelsellen ist mit Lithium-Luft-Einzelsellen (maximale praktische Energiedichte von 1700 Wh/kg) eine Steigerung der Energiedichte bis zu einem Faktor zehn möglich [13].

In Abbildung 1-3 ist der schematische Aufbau während der Entladung einer Lithium-Luft-Batterie dargestellt. Beim Entladevorgang wird an der Anode Lithium oxidiert und es entstehen Lithium-Ionen. Diese wandern durch den Elektrolyt hin zur Kathode, wo eine Reduktion des Sauerstoffs stattfindet. Elektronen werden mit Hilfe von Stromleitern an der Anode abgeführt sowie an der Kathode zugeführt. Beim Aufladevorgang wird der Entladeprozess umgekehrt. Dabei entsteht wieder metallisches Lithium an der Kathode (während Entladung Anode) und Sauerstoff an der Anode (während Entladung Kathode). Zwischen Anode und Kathode befindet sich ein Separator, der einen Kurzschluss verhindert. Um eine hohe Zyklenstabilität der Batterie zu erreichen, sollten möglichst wenige irreversible Nebenreaktionen ablaufen. Vier verschiedene Batteriedesigns werden unterschieden. Man unterscheidet zwischen aprotischen, wässrigen, gemischt aprotisch/wässrigen und festen Elektrolyten [13].

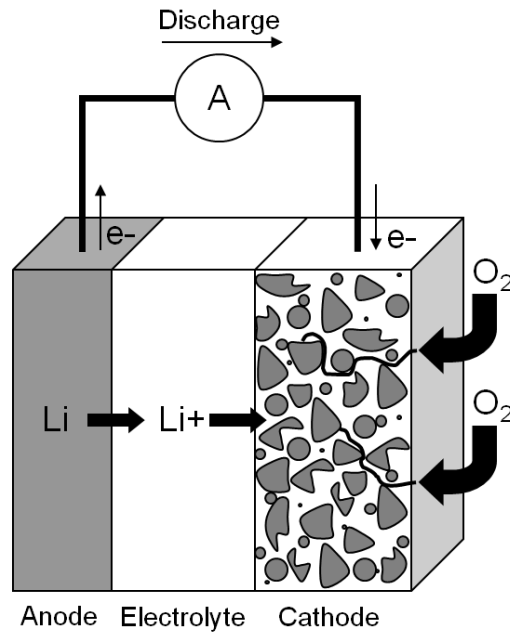


Abbildung 1-3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Luft-Batterie während der Entladung.

Im Folgenden wollen wir auf die Systeme mit aprotischen und wässrigen Elektrolyten näher eingehen, da diese die Hauptvertreter der gegenwärtigen Forschung an der Kathode darstellen.

In aprotischen Lithium-Luft-Batterien sind zwei elektrochemische Reaktionen, welche an der Kathode auftreten, von Interesse [15]:



Zusammen mit der Halbzellreaktion an der Anode (siehe Reaktionsgleichung (1-1)) ergeben diese die Zellreaktionen [15]:

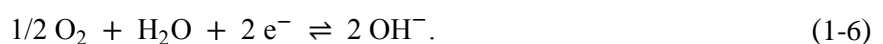


sowie

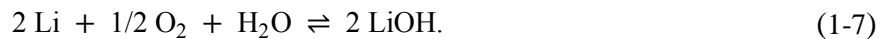


Bevorzugt sollte eine vollständige Sauerstoffreduktion zum Endprodukt Li_2O ablaufen, da hierbei mehr Energie entsteht. Tatsächlich wird aber eine unvollständige Reduktion des Sauerstoffs zum Endprodukt Li_2O_2 bevorzugt [15].

Im wässrigen Elektrolyt ist die Reduktion des Sauerstoffs vom pH-Wert abhängig. Betrachtet man den alkalischen Elektrolyt, entsteht in der Gesamtreaktion Lithiumhydroxid (LiOH), das eine Löslichkeitsgrenze von 5.25 M bei Standardbedingungen besitzt. Dies lässt auf folgende Halbzellreaktion an der Anode schließen [15]:



Die Gesamtreaktion im wässrigen Elektrolyt ergibt sich dann zu:



Sowohl die Anode als auch die Kathode müssen eine poröse Struktur aufweisen, um die kinetische Hemmung möglichst gering zu halten. Außerdem gilt für beide Systeme, dass irreversibel ablaufende Nebenreaktionen zu vermeiden sind. Diese würden die Zyklisierbarkeit der Zelle deutlich verschlechtern, da bei jedem Lade- und Entladevorgang Aktivmaterial und/oder Elektrolyt verloren gehen würden.

Im Folgenden werden wir basierend auf der Veröffentlichung „*A Critical Review of Li/Air Batteries*“ [15] die Schwierigkeiten, welche bei wässrigen und aprotischen Elektrolyten auftreten, zusammenfassen.

Irreversible Reaktionen sind in aprotischen Elektrolyten das größte Problem. Dimethylether ist für eine gute Zyklisierbarkeit ungeeignet, da sich Ether während Entladung und Aufladung zersetzen. In carbonatbasierten Lösungsmitteln (z.B. Propylencarbonat oder Dimethylcarbonat) zersetzt sich der Elektrolyt sogar noch schneller unter Bildung von Lithiumcarbonaten [15].

Während der Entladung werden die Elektroden mit dabei entstehenden Produkten, z.B. Li_2O_2 , passiviert. Dies führt wiederum zu einer elektrischen Isolierung der Elektroden und dadurch zu einer Verringerung der Kapazität. Schreitet die Passivierung der Elektroden immer weiter voran, tritt eine Verstopfung der Poren auf, was die Kapazität ebenfalls begrenzt. Bisher wurde aber noch keine Lösung gefunden, der Passivierung der Elektroden entscheidend entgegenzuwirken. Verbessert werden sollte hierzu die Löslichkeit der Entladeprodukte. Dies könnte z.B. durch eine Temperaturerhöhung erreicht werden, durch spezielle Behandlung der Elektrodenoberfläche, durch Additive oder durch die Verwendung von Nanomaterialien. Ein weiteres Problem ist die geringe Löslichkeit von Sauerstoff. Die Löslichkeit ist in aprotischen Medien mindestens um einen Faktor von 20 geringer als die des gelösten Salzes [15]. Dadurch kann in gefluteten Elektroden der zur Reduktion benötigte Sauerstoff nicht ausreichend nachgeliefert werden. Insbesondere bei großen Entladeströmen ist dies der Fall. Die Versorgung mit ausreichend Sauerstoff kann im wässrigen Elektrolyt mit Hilfe von Gasdiffusionselektroden (siehe Abbildung 1-4) gewährleistet werden. Im aprotischen Elektrolyt konnte hingegen eine Flutung bisher noch nicht verhindert werden. Die Löslichkeit könnte hier durch eine Erhöhung des Gasdrucks verbessert werden.

Lithium-Metalle sind in den meisten aprotischen Elektrolyten sowohl chemisch als auch morphologisch instabil. Deshalb müssen diese geschützt werden. Beim ersten Laden entsteht eine Schutzschicht (SEI), die sich aus zersetztem Lösemittel bildet. Um die Versorgung der Zellen mit Sauerstoff zu gewährleisten, muss dieser entweder über die umgebende Luft bezogen werden oder durch in das System integrierte Reservoirs. Des Weiteren sind Komponenten wie Kohlendioxid schlecht für das System, da sie Nebenreaktionen auslösen. Wird Sauerstoff aus der umgebenden Luft zugeführt, dann muss die Luft zuvor gereinigt werden. Dies kann durch Membranen erfolgen, ist aber schwieriger zu realisieren als in das System integrierte Tanks. Integriert man in die Lithium-Luft-Batterie Tanks, in denen Sauerstoff gelagert ist, wird durch zusätzliches Gewicht wiederum die spezifische Kapazität herunter gesetzt [15].

Betrachtet man Lithium-Luft-Systeme in wässrigen Elektrolyten, liegt der größte Vorteil darin, dass das Entladeprodukt LiOH in Wasser löslich ist. Ist die Löslichkeitsgrenze (5.25 M bei Standardbedingungen) von LiOH aber erreicht, fällt $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ aus [15]. Lagert sich $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in der Elektrode ab, kann es die Poren verblocken. Ob sich $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ nun aber bevorzugt in den Poren abgelagert, ist nicht klar.

Im wässrigen Elektrolyt muss die Anode vor Wasser geschützt werden, da metallisches Lithium heftig mit Wasser reagiert. Der Separator muss deshalb direkt vor der Anode angebracht werden. Keramische Separatoren könnten verwendet werden, da sie für Lithium-Ionen durchlässig und für Wasser undurchlässig sind [15]. Bisher wurde aber noch kein Separator gefunden, der stabil ist und eine ausreichende Ionenleitfähigkeit besitzt.

Zu einer geringeren nutzbaren Energiemenge kann in wässriger Lösung die Entstehung von Wasserstoffperoxid führen, da hierbei nur zwei Elektronen übertragen werden, also eine unvollständige Reduktion abläuft [15]:



Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Systeme, sowohl das aprotische als auch das wässrige, noch unzureichend verstanden sind und deshalb enormer Forschungs- und Entwicklungsbedarf bestehen. Wird die Zyklisierbarkeit betrachtet, so sind wässrige Lithium-Luft-Zellen gegenüber aprotischen überlegen, da in den bisher untersuchten aprotischen Lösungen irreversible chemische Reaktionen verstärkt auftreten.

Um eine gute Versorgung mit Sauerstoff zu erreichen, werden für die Kathode Gasdiffusionselektroden verwendet. In Abbildung 1-4 ist das Prinzip einer Gasdiffusionselektrode dargestellt.

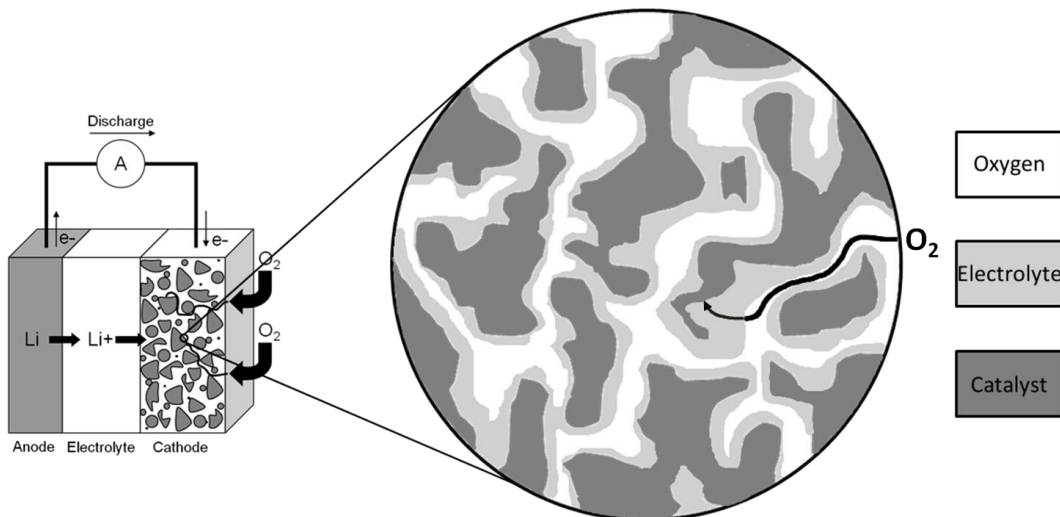


Abbildung 1-4: Prinzip einer Gasdiffusionselektrode anhand einer Lithium-Luft-Kathode.

Gasdiffusionselektroden beinhalten PTFE und sind somit wasserabweisend. Deshalb funktionieren sie nur im wässrigen Elektrolyt, da hier eine vollständige Flutung der Elektrode verhindert wird. Im Idealfall benetzt der Elektrolyt die Wände der Poren, wodurch die komplette Elektrode für gasförmigen Sauerstoff zugänglich ist. Ein im Vergleich zu gelöstem Sauerstoff um mehrere Größenordnungen höherer Diffusionskoeffizient sorgt dafür, dass aus der Umgebung nachgelieferter Sauerstoff schnell in den Porenraum der Elektrode gelangen kann. Dort löst sich Sauerstoff im Elektrolyt und muss nur noch einen geringen Abstand zum Katalysator überwinden. Am Katalysator findet dann die Reduktion statt. Der Transportweg eines Sauerstoffmoleküls in den Porenraum der Gasdiffusionselektrode ist in Abbildung 1-4 durch die geschwängelte Linie dargestellt.

Zuvor haben wir die Globalreaktionen aufgeführt, die im wässrigen Elektrolyt nachgewiesen wurden. Welche Reaktionsmechanismen mit welchen Elementarreaktionen dabei im Detail ablaufen, ist jedoch noch nicht verstanden. Für eine Kommerzialisierung der Lithium-Luft-Batterie müssen die auftretenden Reaktionen aber verstanden werden. Treten unerwünschte Nebenreaktionen auf und welche Be-

dingungen sind für den Ablauf der Reaktion von Vorteil? Dies sind wichtige Fragen, die durch ein besseres Verständnis der Reaktionen beantwortet werden können. Insbesondere darüber, in welche Elementarreaktionen die Sauerstoffreduktionsreaktion aufgelöst werden kann und welche Schritte dabei dominieren, ist noch wenig bekannt. Die Sauerstoffreduktionsreaktion ist aber nicht nur für Metall-Luft-Batterien von großer Bedeutung, sondern grundlegend für viele Konzepte. Sie findet auch während der Zellatmung (biologische Oxidation), während der Korrosion und in Brennstoffzellen statt. Für kommerzielle Systeme wie Metall-Luft-Batterien muss der Katalysator dabei eine möglichst hohe Aktivität besitzen. Außerdem dürfen die Katalysatorkosten nicht zu hoch sein und das Gewicht sollte möglichst gering gehalten werden. Hohe Aktivitäten der Sauerstoffreduktion können z.B. mit Platin erreicht werden. Gegen Platin spricht jedoch der hohe Preis.

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Elementarreaktionen, welche an der Sauerstoffelektrode stattfinden, genauer zu verstehen. Anhand von Reaktionsmechanismen, thermodynamischen und kinetischen Parametern aus der Literatur werden wir hierzu elementarkinetische Simulationen durchführen.

Die Arbeit gliedert sich in insgesamt sechs Kapitel. Nachdem wir im ersten Kapitel das System Metall-Luft anhand der Lithium-Luft-Batterie näher erläutert haben, werden wir in den Kapiteln 2 und 3 auf den Hintergrund eingehen. In Kapitel 2 wird die Modellierung elektrochemischer Systeme beschrieben. Der Fokus in unserer Arbeit liegt dabei auf der Beschreibung der Reaktionskinetik in elektrochemischen Systemen. In Kapitel 3 gehen wir auf Reaktionsmechanismen, wie sie in der Literatur gegeben sind, ein. Zwei Mechanismen werden für unsere Simulationen ausgewählt.

Aus den thermodynamischen und kinetischen Parametern, wie sie für die ausgewählten Mechanismen gegeben sind, ermitteln wir in Kapitel 4 alle benötigten Parameter für unsere Simulationen.

In Kapitel 5 werden anschließend die Ergebnisse dargestellt und diskutiert. In Kapitel 6 folgt die Zusammenfassung der Arbeit und es wird ein Ausblick für zukünftige Arbeiten gegeben.

2 Hintergrund I: Modellierung elektrochemischer Systeme

Elektrochemische Systeme zur Speicherung und Umwandlung von Energie wie Batterien und Brennstoffzellen sind in ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise sehr ähnlich. Die Modellgleichungen, die für die mathematische Modellierung solcher Systeme verwendet werden, unterscheiden sich daher kaum. Wie wir schon in Kapitel 1.1 beschrieben haben, liegt der Hauptunterschied zwischen Batterien und Brennstoffzellen darin, dass Brennstoffzellen mit Brennstoff versorgt werden müssen, Batterien wandeln hingegen elektrische Energie in chemische Energie um und speichern diese intern. Bei der Brennstoffzelle wird dem System der Brennstoff also von außen zugeführt, ist somit „immer in der gleichen Menge vorhanden“. Deswegen sind für dieses System stationäre Simulationen von Bedeutung. Bei der Batterie wird dem System während dem Entladevorgang keine Energie von außen zugeführt. Der Zustand des Systems ist somit abhängig vom Ladezustand. In diesem Fall sind dynamische Berechnungen von Bedeutung. Je nachdem welche Vereinfachungen in den Bilanzgleichungen getroffen und welche Randbedingungen gewählt werden, unterscheiden sich beide Systeme in ihren Modellgleichungen.

In diesem Kapitel werden wir die für die Simulation einer Metall-Luft-Batterie hinterlegten Modellgleichungen möglichst allgemein beschreiben. Zum Schluss wird noch auf die Softwareumgebung DENIS sowie die Schnittstelle zur Software Cantera eingegangen.

2.1 Aufbau der elektrochemischen Zelle

In unserem Fall besteht eine elektrochemische Zelle aus den Grundbausteinen Anode, Kathode sowie Separator. In Abbildung 2-1 sind zusätzlich noch Stromleiter und für den Fall einer Lithium-Luft-Kathode zusätzliche Versorgungskanäle dargestellt [17].

Betrachtet man die Mikroskala, so lassen sich sowohl Batterien als auch Brennstoffzellen durch elektrochemische Reaktionen beschreiben, die zwischen verschiedenen Phasen auftreten. Unser Modell kann ausgehend von der Makroskala bis hin zur Mikroskala wie folgt beschrieben werden [17]:

- Den Rahmen für die Berechnung bilden mindestens drei Einheiten (siehe Abbildung 2-1). Diese sind Kathode, Elektrolyt mit Separator sowie die Anode. Zusätzlich können noch weitere Einheiten, wie z.B. Stromleiter und Versorgungskanäle, hinzugefügt werden.
- Die einzelnen Einheiten werden durch geometrische Daten und die Volumenanteile ihrer Komponenten beschrieben. Besteht eine Einheit aus mehreren Phasen, werden die Phasen ebenfalls über ihren Volumenanteil beschrieben.

- Jede Einheit kann aus einer beliebigen Anzahl von Bulkphasen bestehen (gasförmig, flüssig oder fest), welche wiederum beliebig viele Spezies enthalten können.
- Grenzen zwei Phasen aneinander, so findet der Austausch zwischen beiden Phasen an einer Grenzfläche statt. Grenzen hingegen drei Phasen aneinander, findet der Austausch entlang einer Grenzlinie statt. Die Zweiphasengrenze ist durch die spezifische Oberfläche charakterisiert. Die Dreiphasengrenze ist durch die spezifische Länge der Dreiphasenlinie definiert (vergleichbar mit Reaktionen zwischen zwei und drei Phasen, siehe Abbildung 2-3).

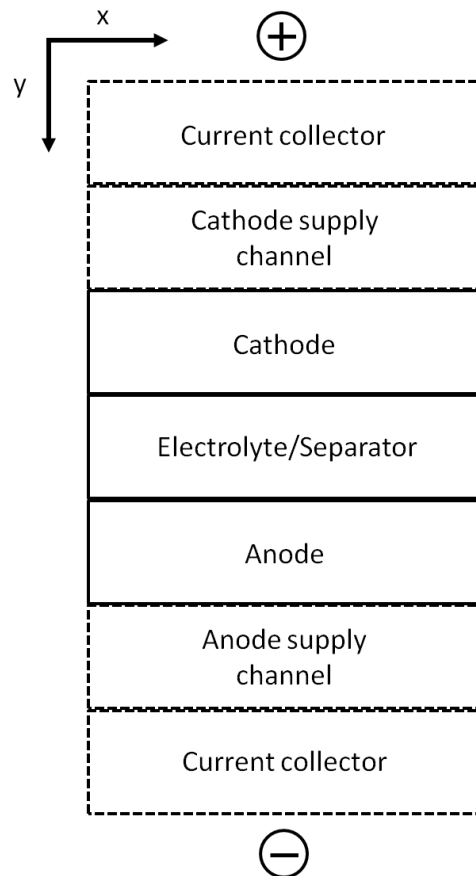


Abbildung 2-1: Wiederholeinheit bestehend aus bis zu sieben Einheiten zur Berechnung elektrochemischer Zellen (Einheiten mit gestrichelter Linie sind optional) [17].

In unserem Simulationstool DENIS werden einzelne Regime mit unterschiedlichen Größenskalen stückweise eindimensional modelliert. Verkoppelt werden diese durch den Austausch, der zwischen ihnen stattfindet. Randbedingungen legen dabei den Austausch fest. Entlang der x -Koordinate wird Gas transportiert. In y -Richtung finden Masse- und Ladungstransfer durch die porösen Kompositelektroden sowie durch den Separator statt. Entlang der z -Koordinate können sich Teilchen hin zu einer Dreiphasengrenze bewegen. Ein Teilchentransfer innerhalb von Aktivmaterialpartikeln findet ebenfalls entlang der z -Koordinate statt. Insgesamt ergibt sich ein 1D+1D+1D-Modell. Verschiedene Anwendungen können somit mit nur einem allgemeinen Simulationstool beschrieben werden. Hierzu müssen Unterscheidungen z.B. in der Art und Anzahl der Komponenten sowie struktureller und geometrischer Parameter getroffen werden [17].

2.2 Abhängigkeit der Zellspannung von der Stromdichte

Wir unterscheiden hier zwischen der Berechnung der Zellspannung $U(i^A)$ in Abhängigkeit der Stromdichte i^A einer gesamten elektrochemischen Zelle oder einer einzelnen Elektrode bezogen auf eine Referenzelektrode. Zunächst wird die Zellspannung der gesamten elektrochemischen Zelle betrachtet.

Die Zellspannung ist in unserem Modell definiert als die Potenzialdifferenz zwischen den Stromableitern von Kathode und Anode [18]:

$$U(i^A) = \phi_{\text{elde,ca}}(i^A) - \phi_{\text{elde,an}}(i^A). \quad (2-1)$$

Der Verlauf des elektrischen Potenzials in einer elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 2-2 zur Veranschaulichung dargestellt. Die Elektroden sind porös und mit Elektrolyt gefüllt. Sowohl an Kathode als auch an Anode tritt über der Koordinate y entlang der Dicke der jeweiligen Elektrode eine Potenzialdifferenz gegenüber dem Elektrolyt auf. Die Potenzialdifferenzen an Anode und Kathode in Abhängigkeit der Koordinate y entlang der Dicke der Elektrode ergeben sich zu:

$$\Delta\phi_{\text{an}}(y) = \phi_{\text{elde,an}} - \phi_{\text{elyt,an}}(y) \quad (2-2)$$

und

$$\Delta\phi_{\text{ca}}(y) = \phi_{\text{elde,ca}} - \phi_{\text{elyt,ca}}(y). \quad (2-3)$$

Im Elektrolyt folgt das elektrische Potenzial einem nahezu linearen Verlauf. Dieser wird durch den Ohmschen Widerstand R_{elyt} im Elektrolyt verursacht. Werden flache Elektroden betrachtet, also Elektroden ohne Poren, muss die Änderung des Potenzials über der Dicke der Elektroden nicht berücksichtigt werden. Folglich kann die Zellspannung mit den Größen $\Delta\phi_{\text{an}}$ und $\Delta\phi_{\text{ca}}$ sowie durch Subtraktion der Potenzialdifferenz, die über der Dicke des Elektrolyts auftritt, berechnet werden:

$$U(i^A) = \Delta\phi_{\text{ca}}(i^A) - \Delta\phi_{\text{an}}(i^A) - i^A R_{\text{elyt}}. \quad (2-4)$$

Bei porösen Elektroden kann die Zellspannung nicht einfach durch Kombination von Gleichung (2-2) und Gleichung (2-3) sowie durch Subtraktion des Potenzialsprungs im Elektrolyt berechnet werden. Zusätzliche Gleichungen zur Bestimmung des Elektrolytpotenzials in Abhängigkeit der Elektrodendicke sind hier für die Berechnung der Zellspannung notwendig.

Die Ladungsentstehung setzt sich aus einem Faradayschen Anteil und einem Anteil verursacht durch elektrische Doppelschichten an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt zusammen. Der Faradaysche Anteil i_F^A entsteht durch elektrochemische Reaktionen und wird aus deren Nettoreaktionsrate gebildet (näheres hierzu siehe Unterkapitel 2.3.1). Der Anteil i_{dl}^A , welcher durch die elektrische Doppelschicht verursacht wird, tritt nur bei transienten Rechnungen auf. Die elektrische Doppelschicht ist vergleichbar mit einem elektrischen Kondensator, der Ladungen aufnimmt und Ladungen abgibt. Dadurch entsteht ein Stromfluss gekennzeichnet durch die Größe i_{dl}^A (detailliertere Beschreibung siehe Anhang A.2).

Insgesamt ergibt sich für die Stromdichte bestehend aus dem Faradayschen Anteil i_F^A und dem Anteil der elektrochemischen Doppelschicht i_{dl}^A für flache zweidimensionale Elektroden (flächenbezogene Stromdichten werden zur Berechnung herangezogen):

$$i^A = i_F^A + i_{dl}^A \quad (2-5)$$

oder für dreidimensionale Elektroden (Dicke der porösen Elektrode wird mit L_{elde} berücksichtigt)

$$i^A = \int_{y=0}^{L_{elde}} (i_F^V + i_{dl}^V) dy. \quad (2-6)$$

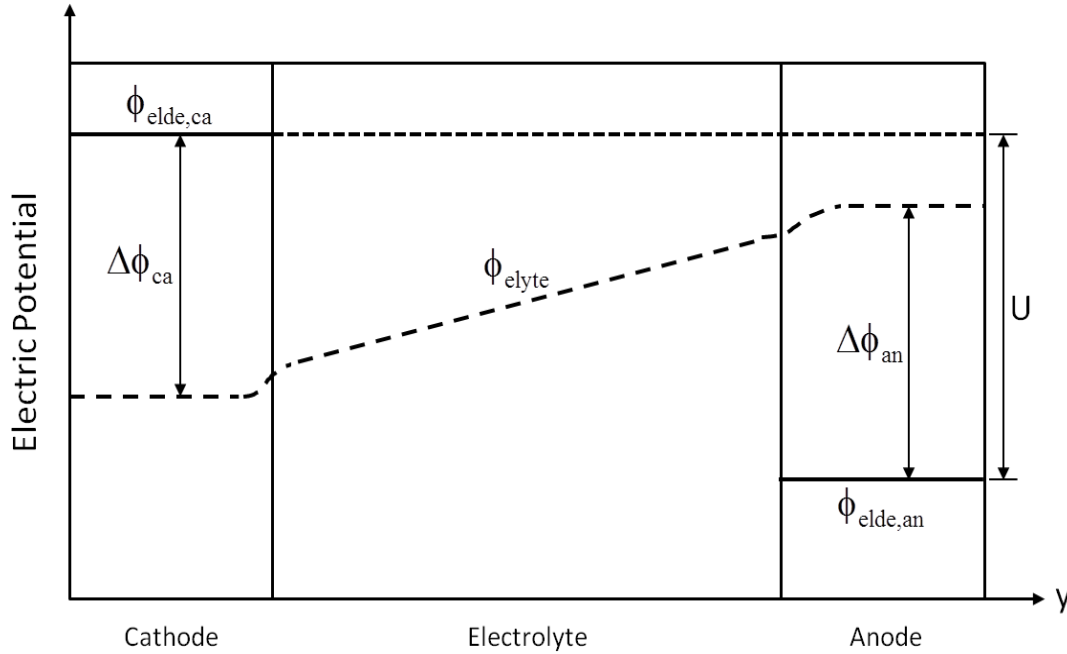


Abbildung 2-2: Verlauf des elektrischen Potentials in einer elektrochemischen Zelle entlang der y-Koordinate (Poren der Elektroden sind mit Elektrolyt gefüllt) [18].

Betrachtet man eine einzelne Elektrode (Arbeitselektrode mit Potenzial $\phi_{elde,work}$) und eine Referenzelektrode (Potenzial $\phi_{elde,ref}$) wird die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessen. Die Potentialdifferenz ist:

$$U_{elde,work}(i^A) = \phi_{elde,work}(i^A) - \phi_{elde,ref}. \quad (2-7)$$

Analog zu den Gleichungen (2-2) und (2-3) folgt für den Potentialabfall zwischen Elektrode und Elektrolyt:

$$\Delta\phi_{work}(y) = \phi_{elde,work} - \phi_{elyte,work}(y) \quad (2-8)$$

sowie

$$\Delta\phi_{ref} = \phi_{elde,ref} - \phi_{elyte,ref}. \quad (2-9)$$

Als Referenzelektroden werden häufig die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) bzw. die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) und die Reversible-Wasserstoffelektrode (RHE) verwendet (nähere Beschreibung der Referenzelektroden im Anhang A.3).

2.3 Reaktionsgleichungen/Reaktionskinetik

2.3.1 Allgemeine Gesetze (elektro-)chemischer Reaktionen

Betrachtet werden Reaktionen der Form



Mit v_j werden die stöchiometrischen Koeffizienten der an der Reaktion i beteiligten chemischen Spezies j beschrieben. X_j stellt den Namen der chemischen Spezies j dar, die an der Reaktion beteiligt ist. Edukte besitzen per Definition negative stöchiometrische Koeffizienten, weswegen für alle Eduktspezies ($j \in \text{Educs}$) den stöchiometrischen Koeffizienten ein negatives Vorzeichen vorangestellt wird. Der Ansatz in Gleichung (2-10) ist allgemein gültig und beschreibt sowohl Ladungstransferreaktionen als auch Reaktionen ohne geladene Spezies.

Für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit \dot{s}_i einer Reaktion i haben wir folgenden Zusammenhang verwendet:

$$\dot{s}_i = \left(k_f \prod_{j \in \text{Educs}} c_j^{-v_j} - k_b \prod_{j \in \text{Products}} c_j^{v_j} \right)_i. \quad (2-11)$$

k_f und k_b stehen für die Vorwärts- und Rückwärtsstoßfaktoren der Reaktion. Gleichung (2-11) gilt für Reaktionen mit Spezies in der Bulk-Phase sowie für Oberflächenspezies, die an der Reaktion beteiligt sind. Gerechnet wird mit Konzentrationen, da die Gleichung für verschiedene Phasen (gasförmig, fest und gelöst) gelten soll.

Es können zwei grundlegende Typen von Reaktionen auftreten. Man unterscheidet zwischen Ladungstransferreaktionen und Reaktionen bei denen kein Ladungstransfer in Form von Elektronen oder Ionen stattfindet. Anhand von zwei Beispielen sollen die beiden Typen veranschaulicht werden.

In wässriger Lösung kann sich während der Sauerstoffreduktion an Platin (*) adsorbiertes Peroxid der Form HOO^* bilden. Daraufhin kann diese Spezies in zwei unterschiedlichen Schritten weiterreagieren. Zum einen gibt es die Möglichkeit, dass ein Proton aus dem Elektrolyt übertragen wird. Dabei wird ein Elektron aus der Platinelektrode abgegeben:



Zum anderen kann die Oberflächenspezies HOO^* dissoziieren:



Zieht man nun Gleichung (2-11) heran, ergibt sich für Reaktionsgleichung (2-12):

$$\dot{s} = k_f c_{\text{HOO}^*}^1 c_{\text{H}^+}^1 - k_b c_{\text{HOOH}^*}^1 \quad (2-14)$$

und für Reaktionsgleichung (2-13)

$$\dot{s} = k_f c_{\text{HOO}^*}^1 c_*^1 - k_b c_{\text{HO}^*}^1 c_{\text{O}^*}^1. \quad (2-15)$$

Für elektrochemische Reaktionen bzw. Ladungstransferreaktionen wird in unserem Modell der Vorwärtstoßfaktor k_f mit einem Arrheniusansatz der Form:

$$k_f = k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^f}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\phi\right) = k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{G^f(\Delta\phi)}{RT}\right) \quad (2-16)$$

berechnet. Für chemische Reaktionen an denen kein geladenes Teilchen beteiligt ist, berechnet sich der Vorwärtstoßfaktor wegen $z = 0$ nach:

$$k_f = k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^f}{RT}\right). \quad (2-17)$$

k_0^f beschreibt den präexponentiellen Faktor, E_{act}^f die Aktivierungsenergie, α den Durchtritts- bzw. Symmetriefaktor der Reaktion und $\Delta\phi$ die Potenzialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die Aktivierungsenergie und die Potenzialabhängigkeit des Vorwärtstoßfaktors lassen sich in der potenzialabhängigen Barriere $G^f(\Delta\phi)$ zusammenfassen.

Der Rückwärtstoßfaktor k_b ergibt sich aus der thermodynamischen Beziehung für die Gleichgewichtskonstante \tilde{K}_{eq} :

$$\frac{k_f}{k_b} = \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{\mu}^*}{RT}\right) = \tilde{K}_{\text{eq}} \quad (2-18)$$

bzw. für eine chemische Reaktion ohne Beteiligung elektrischer Ladungen

$$\frac{k_f}{k_b} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu^*}{RT}\right) = K_{\text{eq}}. \quad (2-19)$$

Falls die Einheiten der Vorwärts- und Rückwärtstoßfaktoren unterschiedlich sind, müssen diese mit Konzentrationen korrigiert werden.

Die elektrochemische Potenzialdifferenz der Reinstoffe $\Delta\tilde{\mu}^*$ wird ermittelt, indem man die elektrochemischen Reinstoffpotenziale der an der Reaktion beteiligten Spezies mit den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten multipliziert und aufsummiert:

$$\Delta\tilde{\mu}^* = \sum_{j \in \text{Reaction}} v_j \tilde{\mu}_j^* = \sum_{j \in \text{Reaction}} v_j (\mu_j^* + z_j F \phi_j) = \Delta\mu^* + \sum_{j \in \text{Reaction}} v_j z_j F \phi_j. \quad (2-20)$$

Die chemische Reinstoffpotenzialdifferenz $\Delta\mu^*$ ergibt sich aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta\mu^* = \sum_{j \in \text{Reaction}} v_j (h_j^* - T s_j^*). \quad (2-21)$$

Das elektrochemische Reinstoffpotenzial $\tilde{\mu}_j^*$ der Spezies j setzt sich aus dem chemischen Reinstoffpotenzial μ_j^* und dem elektrostatischen Anteil in einem elektrischen Feld $z_j F \phi_j$ zusammen. Dieser Anteil beschreibt die potentielle Energie, die ein geladenes Teilchen im elektrischen Feld besitzt. Mit ϕ_j wird das elektrische Potenzial einer Spezies j beschrieben. Das chemische Potenzial lässt sich mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung durch einen Enthalpieanteil h_j^* sowie einen Entropieanteil

s_j^* darstellen. Multiplikation der Entropie mit der Temperatur in Gleichung (2-21) führt zu einer Temperaturabhängigkeit des chemischen bzw. des elektrochemischen Potentials. Zu beachten ist aber, dass sowohl die Reinstoffenthalpien h_j^* sowie die Reinstoffentropien s_j^* ebenfalls von der Temperatur abhängen (siehe Anhang A.4).

Die Berechnung der Reaktionsraten ist thermodynamisch konsistent. Wird eine elektrochemische Reaktion der Form:



betrachtet, folgt für die Reaktionsrate \dot{s} mit den Gleichungen (2-11) und (2-18):

$$\dot{s} = k_f c_A c_{B^+} - k_f \exp\left(\frac{\Delta\tilde{\mu}^*}{RT}\right) c_C. \quad (2-23)$$

Im Gleichgewicht gilt $\Delta\tilde{\mu} = \Delta\tilde{\mu}^* + RT \ln\left(\frac{c_C}{c_A c_{B^+}}\right) = 0$. Setzt man die daraus neu gewonnene Beziehung $\Delta\tilde{\mu}^* = RT \ln\left(\frac{c_A c_{B^+}}{c_C}\right)$ in Gleichung (2-23) ein, erhält man:

$$\dot{s} = k_f c_A c_{B^+} - k_f c_A c_{B^+} = 0. \quad (2-24)$$

Zur Berechnung der Stromdichte $i_{F,CTR}^A$ einer Ladungstransferreaktion (CTR) zwischen zwei Phasen wird deren Reaktionsrate \dot{s}_{CTR} mit der Faradaykonstante F , der flächenspezifischen Oberfläche A^A sowie mit der übertragenen Elektronenanzahl z_{CTR} multipliziert:

$$i_{F,CTR}^A = F A^A z_{CTR} \dot{s}_{CTR}. \quad (2-25)$$

Sind in die Ladungstransferreaktion drei anstatt zwei Phasen involviert, wird die Länge der flächenbezogenen Dreiphasengrenze Elektrolyt/Elektrode/Gas-Phase l_{tpb}^A zur Berechnung verwendet:

$$i_{F,CTR}^A = F l_{tpb}^A z_{CTR} \dot{s}_{CTR}. \quad (2-26)$$

In Abbildung 2-3 ist die Modellvorstellung einer Ladungstransferreaktion zwischen zwei und drei Phasen dargestellt. Gezeigt wird die Sauerstoffreduktionsreaktion. Zwei Phasen sind an der Reaktion beteiligt, falls gasförmiger Sauerstoff zunächst im Elektrolyt gelöst wird (siehe Grafik (a)). Anschließend reagiert der gelöste Sauerstoff mit vier Protonen aus dem Elektrolyt und vier Elektronen aus der Elektrode. Dabei entsteht im Elektrolyt Wasser. Die Reaktion kann hier verteilt über eine Fläche stattfinden. Reagiert der Sauerstoff direkt aus der Gas-Phase mit den Protonen sowie den Elektronen, sind insgesamt drei Phasen an der Reaktion beteiligt. Die Reaktion kann entlang der Dreiphasengrenzlinie Elektrolyt/Elektrode/Gas-Phase stattfinden (siehe Grafik (b)). In unserem Fall finden ausschließlich Ladungstransferreaktionen zwischen zwei Phasen statt (a).

Letztendlich wird die aus den Reaktionen resultierende Faradaysche Gesamtstromdichte durch Summation von Gleichung (2-25) über alle Ladungstransferreaktionen bestimmt:

$$i_F^A = F \sum_{i \in CTR} A_i^A z_i \dot{s}_i. \quad (2-27)$$

Mit Gleichung (2-26) ergibt sich die Faradaysche Gesamtstromdichte zu:

$$i_F^A = F \sum_{i \in \text{CTR}} I_{\text{tpb},i}^A z_i \dot{s}_i. \quad (2-28)$$

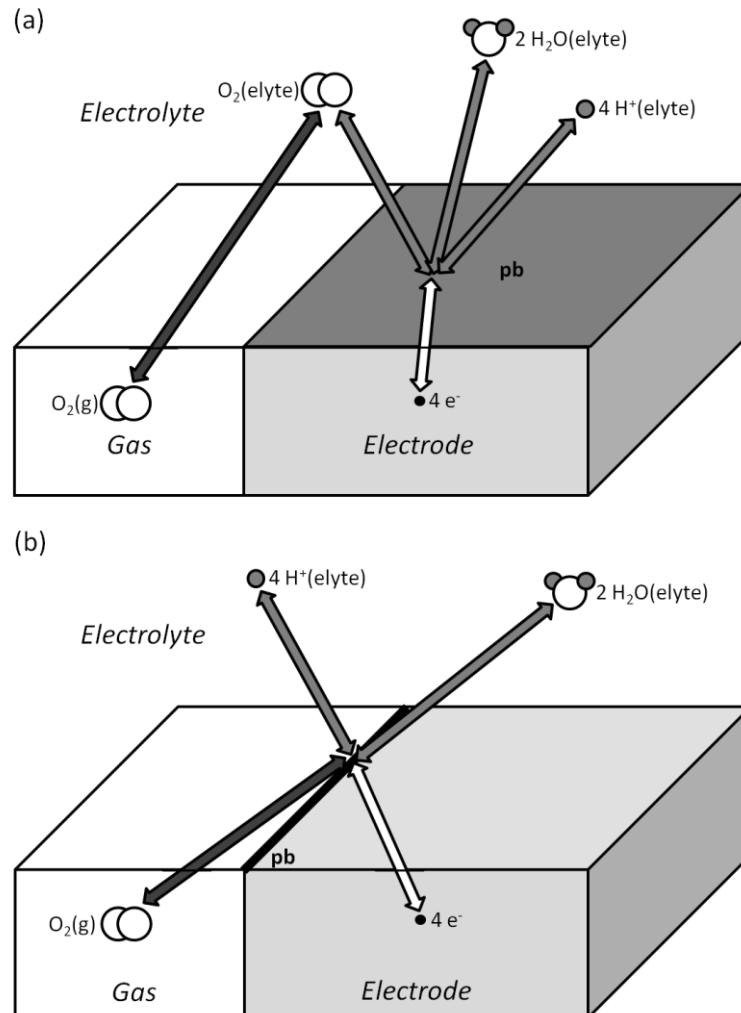


Abbildung 2-3: Modellvorstellung einer Ladungstransferreaktion zwischen zwei Phasen (a) und drei Phasen (b) (Phasengrenze pb ist in (a) eine Fläche und in (b) eine Linie); gezeigt ist die Sauerstoffreduktionsreaktion.

2.3.2 Globalreaktionen/Elementarreaktionen

(Elektro-)chemische Reaktionen können entweder global oder anhand von einzelnen Elementarschritten dargestellt werden. Wird eine Folge von Reaktionen soweit wie möglich zusammengefasst, kann sie mit nur einer Globalreaktion beschrieben werden. Die Gesamtreaktionsgleichung der Sauerstoffreduktion ergibt sich z.B. zu:



Die aus der Globalreaktion folgende Reaktionskinetik bietet in ihrer Einfachheit die Möglichkeit, (elektro-)chemische Vorgänge grob abzuschätzen. Eine relativ gute Beschreibung der Kinetik können Globalreaktionen liefern, wenn der reaktionsbestimmende Elementarschritt bei einer Änderung der

Reaktionsbedingungen gleichbleibt. Dies ist der Fall, wenn z.B. für zwei unterschiedliche Temperaturen die Sauerstoffadsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sauerstoffreduktion ist. Ändert sich aber aufgrund einer Temperaturänderung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von der Sauerstoffadsorption hin zu z.B. einem Protonentransfer, so versagen Globalreaktionen. Der Wechsel von einem reaktionsbestimmenden Schritt zum anderen kann nur mittels Elementarreaktionen korrekt dargestellt werden.

Die detaillierteste Beschreibung einer Folge von Reaktionen erfolgt anhand von Elementarreaktionen. Dabei wird die Globalreaktion in nicht weiter zerlegbare Teilschritte aufgelöst. Im Idealfall kann die Kinetik im gesamten Reaktionsbereich korrekt wiedergegeben werden. Mit jeder zusätzlichen Reaktionsgleichung nimmt aber auch die Komplexität der Kinetik zu. Der Rechenaufwand wird größer und zusätzliche kinetische Parameter müssen bestimmt werden. Außerdem finden elektrochemische Reaktionen an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode statt, weshalb bei detaillierten Reaktionsmechanismen Oberflächenspezies eingeführt werden müssen.

Oberflächenchemie

Die Beschreibung der Oberflächenbelegung bzw. Oberflächenkonzentration erfolgt in unserem Modell mit der „mean-field“ Theorie. Hier wird vereinfachend angenommen, dass sich keine Konzentrationsgradienten auf der Oberfläche einstellen. Der aktuelle Oberflächenzustand wird ortsunabhängig anhand von gemittelten Größen wie z.B. der Oberflächenbelegung beschrieben. Detaillierte Oberflächenstrukturen sowie z.B. Unreinheiten, die auf der Oberfläche auftreten können, werden nicht näher aufgelöst, sondern werden gemittelt über die Thermodynamik oder über kinetische Parameter berücksichtigt [18].

Die Änderungen der Oberflächenbelegungen θ_j über der Zeit werden mit folgender Differenzialgleichung berechnet [18]:

$$\frac{\partial \theta_j}{\partial t} = \frac{\sigma_j}{\Gamma_{\text{surf}}} \sum_{i \in \text{SR}} \nu_{ij} \dot{s}_i. \quad (2-30)$$

Zur Berechnung der zeitlichen Verteilung der Oberflächenbelegungen werden die Reaktionsraten über alle Oberflächenreaktionen (SR) aufsummiert. Um die Spezies richtig zu bilanzieren, muss für alle Oberflächenreaktion vor jede Reaktionsrate noch der zugehörige stöchiometrische Koeffizient vorangestellt werden.

Für die Konzentration einer Oberflächenspezies gilt der Zusammenhang:

$$c_{j,\text{surf}} = \frac{\theta_j \Gamma_{\text{surf}}}{\sigma_j}. \quad (2-31)$$

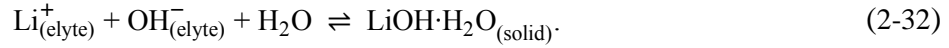
θ_j beschreibt die Oberflächenbelegung der Spezies j und Γ_{surf} steht für die Oberflächendichte der betrachteten Oberfläche. Außerdem wird mit der Größe σ_j die Anzahl der Oberflächenplätze berücksichtigt, die jedes Teilchen von Spezies j belegt. Die Umrechnung von Oberflächenbelegungen in Konzentrationen ist deswegen wichtig, da die Gleichung zur Bestimmung der Reaktionsraten (siehe Formel (2-11)) nur für Konzentrationen konsistent ist.

Die allgemeinen Gesetze zur Berechnung der Reaktionskinetik chemischer sowie elektrochemischer Reaktionen dienen außerdem zur Beschreibung weiterer physikalischer Vorgänge, wie z.B. einem Phasenwechsel.

Phasenbildung und Phasenwechsel

Sowohl Phasenbildung als auch ein Phasenwechsel sorgen dafür, dass sich der Volumenanteil einer Bulk-Phase ändert [17].

Eine Phase wird gebildet, indem ein Stofftransport von einer Phase in eine andere stattfindet. Beschrieben wird dies entweder durch chemische oder elektrochemische Reaktionen. Als Beispiel kann das Ausfallen von Lithiumhydroxid, wie es bei Lithium-Luft-Batterien im alkalischen Elektrolyt auftreten kann, genannt werden:



Bei einer Änderung des Aggregatzustands findet im eigentlichen Sinne keine chemische Reaktion statt. Der Vorgang kann aber trotzdem als eine Reaktion zwischen zwei Bulk-Phasen beschrieben werden. Ein Beispiel dafür ist die Lösung von gasförmigem Sauerstoff im Elektrolyt [17]:



Das Henry-Gesetz beschreibt die Thermodynamik:

$$p_j = K_{H,j} c_j. \quad (2-34)$$

p_j steht für den Partialdruck der Komponenten j in der Gasphase, der mit der Flüssigphase im Gleichgewicht steht. $K_{H,j}$ steht für die Henrykonstante der Spezies j .

Reaktionen zwischen Spezies einer Bulk-Phase

Reaktionen zwischen Spezies einer Bulk-Phase, wie z.B. Flüssig-Flüssig-Reaktionen, werden mit den im Unterkapitel 2.3.1 aufgeführten Gleichungen bestimmt.

2.4 Modellierung mehrerer Phasen

In unserem Modell wird die zeitliche sowie die örtliche Entwicklung einer Phase mit deren Volumenanteil ε_k beschrieben. Findet ein Austausch von Stoffen von einer Phase in eine andere statt, wird die Änderung der beiden beteiligten Phasen mit folgender Differenzialgleichung beschrieben [17]:

$$\frac{\partial(\rho_k \varepsilon_k)}{\partial t} = R_k M_k. \quad (2-35)$$

Der Speicherterm $\rho_k \varepsilon_k$ auf der linken Seite der Gleichung besteht aus der Dichte der Phase k multipliziert mit dem Volumenanteil der Phase. Eine zeitliche Änderung des Speicherterms erfolgt, wenn Reaktionen in der betrachteten Phase k stattfinden und diese mit anderen Phasen in Verbindung stehen. Hierzu können Ladungstransferreaktionen, Oberflächenreaktionen, Oberflächen/Gas-Reaktionen und Oberflächen/Bulk-Reaktionen zählen. R_k steht dabei für die Bildungsrate der Phase k . Multipliziert mit der molaren Masse M_k ergibt der Term auf der rechten Seite die Beziehung für die zeitliche Änderung der Massendichte einer Phase k . Durch Aufsummieren aller an einer Phase k beteiligten Reaktionsraten \dot{s} folgt für die Bildungsrate R_k :

$$R_k = \sum_{i \in k} \dot{s}_i A_i^V. \quad (2-36)$$

Gleichung (2-36) beschreibt die Bildungsrate für Reaktionen an denen zwei Phasen beteiligt sind. Finden Reaktionen statt, an denen drei Phasen beteiligt sind, gilt die Beziehung:

$$R_k = \sum_{i \in k} \dot{s}_i l_{\text{tpb},i}^V. \quad (2-37)$$

Phasenänderungen z.B. aufgrund von Kristallwachstum im Elektrolyt können Änderungen im Gesamtvolumen und somit auch Änderungen des Drucks im System hervorrufen. Deshalb sind kompressible Phasen wie z.B. Gasphasen wichtig, die Druckänderungen dämpfen. In unserem Modell übernimmt diese Rolle meist der Elektrolyt, was physikalisch nicht ganz korrekt ist. In der Realität würde sich die Zelle ausdehnen. Um das Modell aber nicht zu kompliziert zu gestalten, wird auf das Einbinden eines mechanischen Modells zur physikalisch korrekten Beschreibung verzichtet.

Zur Lösung der Bilanzen wird noch die Schließbedingung der Volumenanteile benötigt:

$$\sum_k \varepsilon_k = 1. \quad (2-38)$$

2.5 Transport

2.5.1 Stoff- und Ladungstransport im Elektrolyt

Transport von Stoffen oder Ladungen findet immer aufgrund von lokal unterschiedlich verteilten Größen statt. Im Elektrolyt befinden sich sowohl geladene als auch ungeladene Teilchen. Dadurch teilt sich der Gesamtteilchenstrom in einen Migrationsanteil sowie einen Diffusionsanteil. Außerdem muss in der Materialbilanz noch der chemische Quellterm (Summenterm in Gleichung (2-39)) berücksichtigt werden. Für ein geladenes Teilchen bzw. Ion j ergibt sich im Elektrolyt die Materialbilanz zu [17]:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{elyte}} c_j)}{\partial t} = -\nabla \cdot \dot{n}_{\text{diff},j} - \nabla \cdot \dot{n}_{\text{mig},j} + \sum_{i \in \text{elyte}} v_{ij} \dot{s}_i A_i^V. \quad (2-39)$$

Die Größe $\dot{n}_{\text{diff},j}$ entspricht der Teilchenstromdichte verursacht durch Diffusion. Analog beschreibt $\dot{n}_{\text{mig},j}$ den Anteil verursacht durch Migration. Werden ungeladene Teilchen betrachtet, entfällt der Migrationsterm. Die Teilchenstromdichte durch Diffusion und die Teilchenstromdichte durch Migration hängen von lokalen Gradienten multipliziert mit einem Transportkoeffizienten ab. Teilchen werden durch Diffusion transportiert, wenn sich über dem Ort ein Konzentrationsgefälle einstellt. Bei der Migration ist hingegen die Potenzialdifferenz im Elektrolyt die treibende Kraft. Mit der „Dilute Solution Theory“ (siehe Anhang A.6) folgt für die Materialbilanz:

$$\frac{\partial(\varepsilon_{\text{elyte}} c_j)}{\partial t} = -\nabla \cdot (D_j \nabla c_j) - \nabla \cdot \left(\frac{z_j D_j}{RT} c_j \nabla \phi \right) + \sum_{i \in \text{elyte}} v_{ij} \dot{s}_i A_i^V. \quad (2-40)$$

Die „Dilute Solution Theory“ kann nur angewandt werden, wenn die Konzentration aller Ionen klein ist. Ist dies nicht der Fall, wendet man oft die sogenannte „Concentrated Solution Theory“ (näheres siehe Anhang A.6) an.

Der Transport in porösen Strukturen ist abhängig von der Tortuosität τ sowie dem Volumenanteil des Porenraums ε_p . Mit dem Diffusionskoeffizienten in der Gas- oder Flüssigphase D_j ergibt dies den effektiven Diffusionskoeffizienten im Porenraum D_j^{eff} [17]:

$$D_j^{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_p}{\tau^2} D_j \quad (2-41)$$

oder unter Verwendung des Bruggemann-Koeffizienten β_B folgt:

$$D_j^{\text{eff}} = \varepsilon_p^{\beta_B} D_j. \quad (2-42)$$

Die Ladungsneutralität wird durch das Erzwingen von Ladungserhaltung erreicht:

$$0 = -F \sum_{j \in \text{elyte}} z_j (\nabla \dot{n}_{\text{diff},j} + \nabla \dot{n}_{\text{mig},j}) + F \sum_{j \in \text{elyte}} z_j \sum_{i \in \text{elyte}} v_{i,j} \dot{s}_i A_i^V. \quad (2-43)$$

Zusammen mit der Ladungsneutralität zu Beginn ergibt das Ladungsneutralität zu jeder Zeit an jedem beliebigen Ort.

2.6 Softwareumgebung

2.6.1 DENIS

Das Kürzel DENIS steht für „Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation“. DENIS ist eine C++-basierte Software, die die Simulation detaillierter elektrochemischer Modelle ermöglicht. Zur Reduzierung der Rechenzeit werden einfache Geometrien verwendet. Die zwei Hauptsysteme, die mit DENIS betrachtet werden, sind Brennstoffzellen und Batterien. Aufgrund detailgetreuer Modellansätze, z.B. für den Stofftransport, können physikalische Vorgänge, wie sie in diesen beiden Systemen auftreten, korrekt wiedergegeben werden. Die Code-Struktur wird in Abbildung 2-4 beschrieben [19].

Simulationen werden generell mit Texteingabedateien gesteuert. In diesen Dateien können die Modell- sowie die Simulationsparameter eingestellt werden. Es gibt unterschiedliche Typen von Eingabetextdateien. Ein Typ ist die Haupteingabedatei. Diese Datei wird bei einem Aufruf von DENIS als Argument benötigt. Weitere Eingabedateien wie „default.denis“, „models.denis“ und „moldata.dat“ werden zusätzlich noch benötigt. Die Eingabetextdatei „default.denis“ definiert die Standardwerte für alle Parameter. In der Eingabedatei „models.denis“ sind Parameter für vordefinierte Modelle hinterlegt. „moldata.dat“ beinhaltet thermodynamische Daten sowie Transportdaten. Außerdem gibt es noch die Cantera-Eingabedateien, sogenannte cti-Dateien. Mit diesen Dateien können Reaktionen implementiert werden. Des Weiteren besteht die Möglichkeit DENIS mit externen Codes zu koppeln. DENIS kann z.B. durch einen einfachen Funktionsaufruf in die Software MATLAB/SIMULINK integriert werden.

Im Simulationsmodul ist der Code für verschiedene Simulationen hinterlegt (Polarisations- sowie Impedanzsimulationen, Datenanpassung, transiente Simulationen, etc.). Die Modellmodule enthalten alle Modellansätze (Elektrochemie, Gasphase, Flüssigphase, Transport, etc.). In den Modulen zur numerischen Berechnung sind numerische Lösungsverfahren hinterlegt sowie die Kopplung mit dem numerischen Löser LIMEX. Der numerische Löser LIMEX berechnet die Lösung algebraischer Differentialgleichungen der Form [20]:

$$B(t, Y) * Y'(t) = F(t, Y). \quad (2-44)$$

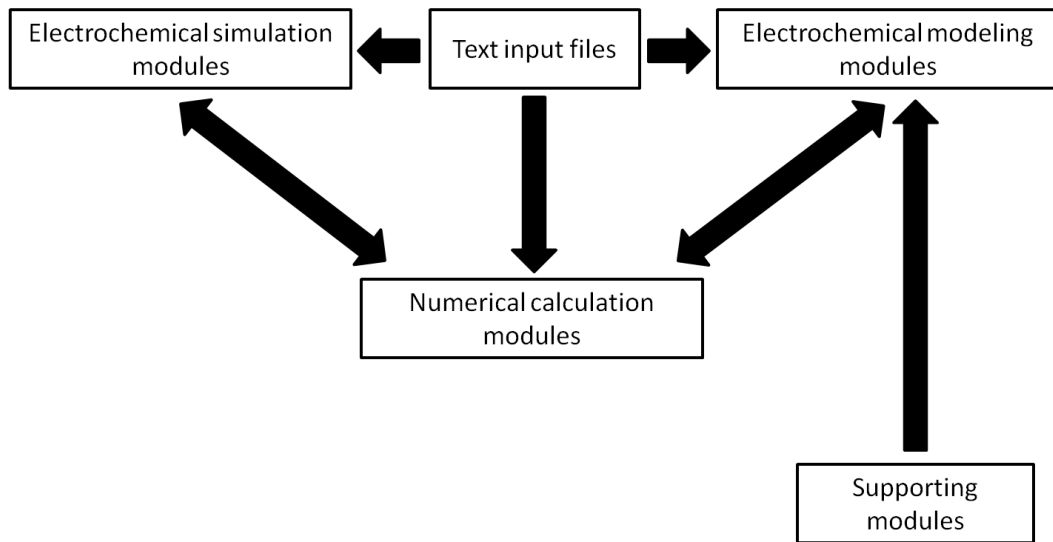


Abbildung 2-4: Code-Struktur DENIS [19].

Die Berechnung des nächsten Zeitschritts erfolgt dabei implizit. Auf der linken Seite der Gleichung wird die Matrix $B(t, Y)$ (Dimension $n \times n$) mit der Ableitung des Lösungsvektors $Y(t)$ der Länge n multipliziert. Die rechte Seite wird durch den Vektor $F(t, Y)$ (Dimension n) dargestellt.

Unterstützende Module beinhalten z.B. Reaktionskoeffizienten oder andere wichtige Stoffwerte. Die Software Cantera ist eines dieser unterstützenden Module. Chemische Quellterme werden in Cantera berechnet. In DENIS werden diese Quellterme zur Bestimmung des Lösungsvektors verwendet. Anschließend werden die neu berechneten Größen wiederum zur Bestimmung der Quellterme in Cantera benötigt.

2.6.2 Cantera

Cantera ist eine frei zugängliche Software zur Berechnung von Reaktionskinetiken, thermodynamischer Eigenschaften sowie zur Berechnung von Transportprozessen. Ebenso wie DENIS basiert Cantera auf C++. Mit Cantera ist es möglich folgende Probleme zu lösen [21]:

- Phasengleichgewichte
- Eindimensionale Strömungen
- Reaktionskinetik homogener sowie heterogener Reaktionen
- Reaktornetzwerke (sowohl zeitabhängig als auch stationär)
- Elektrochemie.

Cantera ist mit verschiedenen Programmierumgebungen kompatibel und wird mit DENIS über die Datei „cantera_wrapper.cpp“ eingebunden. Cantera berechnet nur Quellterme, die durch chemische oder elektrochemische Reaktionen entstehen. Hierzu gehören Reaktionsraten sowie Reaktionsenthalpien.

2.6.3 Potenzial und Oberflächenbelegungen im Gleichgewicht

Vor jeder Simulation wird das Gleichgewichtspotenzial bestimmt, also das elektrische Potenzial bei dem kein Strom fließt. Der Gleichgewichtszustand bildet dann den Ausgangspunkt für die folgende Simulation. Da wir in unserem Fall Elementarreaktionen verwenden, müssen zusätzlich zum Gleichgewichtspotenzial auch die Gleichgewichtsbelegungen der Oberflächenspezies bestimmt werden. Hierzu haben wir die Gauss-Elimination des folgenden Gleichungssystems in DENIS implementiert:

$$\begin{pmatrix} v_{1,*} & v_{1,O_2*} & \dots & v_{I,e^-} \\ v_{2,*} & v_{2,O_2*} & \dots & v_{2,e^-} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ v_{I,*} & v_{I,O_2*} & \dots & v_{I,e^-} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ln \theta_{*,Eq} \\ \ln \theta_{O_2*,Eq} \\ \dots \\ \frac{F\Delta\phi_{Eq}}{RT} \end{pmatrix} = \frac{1}{RT} \begin{pmatrix} -\Delta\mu_1 \\ -\Delta\mu_2 \\ \dots \\ -\Delta\mu_I \end{pmatrix}. \quad (2-45)$$

Das Gleichungssystem enthält die Gleichgewichtsbedingungen aller Elementarreaktionen ($i = 1 \dots I$). Zusätzlich muss noch die Schließbedingung:

$$\sum_j \theta_j = 1 \quad (2-46)$$

erfüllt sein. Mit dem Gleichungssystem (2-45) und der Schließbedingung (2-46) können nun die Belegungen aller Oberflächenspezies im Gleichgewicht ($\theta_{*,Eq}$, $\theta_{O_2*,Eq}$, etc.) sowie das Gleichgewichtspotenzial $\Delta\phi_{Eq}$ ermittelt werden.

3 Hintergrund II: Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt

Es ist nachgewiesen, dass die Kinetik der Sauerstoffreduktion an den bisher untersuchten Kathodenmaterialien die Effizienz der Gesamtzelle limitiert [22, 3]. Deswegen ist es wichtig den dabei ablaufenden Reaktionsmechanismus genauer zu verstehen. Der Elektrolyt hat einen großen Einfluss auf den Mechanismus der Sauerstoffreduktion. In Kapitel 1 wurde schon diskutiert, dass die Verwendung von wässrigen Elektrolyten gegenüber der Verwendung von aprotischen Elektrolyten von Vorteil ist, da der wässrige Elektrolyt sich nicht irreversibel zersetzt. Deshalb wird im Folgenden der wässrige Elektrolyt genauer dargestellt. Unterschieden wird hierbei zwischen dem alkalischen sowie dem sauren Elektrolyt.

Detaillierte elektrochemische Reaktionsmechanismen sind aber nicht nur abhängig vom Elektrolyt. Je nachdem welcher Katalysator verwendet wird und welche Struktur die Kathode aufweist, können die Reaktionsmechanismen ebenfalls stark variieren. Neben diesen drei Hauptparametern existieren auch noch andere Parameter, die ebenfalls Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen haben, wie z.B. die Alterung der Kathode.

Anhand von Reaktionsmechanismen aus der Literatur werden wir nun die Globalreaktion/Gesamtreaktion der Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt näher auflösen. Außerdem werden wir verschiedene Katalysatormaterialien vergleichen. Abschließend werden ausgewählte Reaktionsmechanismen, welche in dieser Arbeit verwendet werden, genauer erläutert.

3.1 Literaturüberblick

Schon etwa ab 1960 wurde damit begonnen die Sauerstoffreduktion besser zu verstehen. Treibende Kraft hierfür war das große Interesse an Niedrigtemperaturbrennstoffzellen. Im „*Apollo space program*“ wurden schon damals alkalische Brennstoffzellen eingesetzt. Außerdem sind Batterien wie z.B. die Zink-Luft-Batterie, bei denen Sauerstoff an der Kathode reduziert wird, schon lange kommerziell erhältlich und werden z.B. in Hörgeräten eingesetzt. Auch bei Oxidationsvorgängen (z.B. bei der Zellatmung bzw. biologischen Oxidation), bei der Korrosion, bei der Energiespeicherung und in der Sensorik spielt die Sauerstoffreduktionsreaktion eine wichtige Rolle. Meist limitiert die Sauerstoffreduktion dabei den gesamten Prozess, da diese nur langsam abläuft und für den größten Überspannungsanteil in der elektrochemischen Zelle verantwortlich ist [23, 24].

Trotz vieler Anwendungsgebiete ist die Sauerstoffreduktion auch noch heute Gegenstand der Forschung, da durch die Komplexität der Kinetik bisher nur ein unzureichendes Bild von Reaktionsmechanismen auf atomarer Ebene gezeichnet werden konnte. Eine Vielzahl an verschiedenen Reaktions-

bedingungen aufgrund der Vielzahl an Anwendungsgebieten erschwert die Suche ebenfalls. Heutzutage wird die Erforschung der Sauerstoffreduktion wie schon 1960 durch Systeme zur Energieumwandlung vorangetrieben. Metall-Luft-Batterien, insbesondere die Lithium-Luft-Batterie oder Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen stehen hier im Fokus.

3.1.1 Reaktionspfade

Nach Yeager [25] (siehe in [22]) kann die Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt entweder direkt über einen 4-Elektronen-Pfad (Pfad 1) oder über die Bildung von Peroxid (Pfad 2) ablaufen. Verschiedene Kathodenmaterialien werden hier nicht unterschieden. Pfad 1 wird durch die gängigen Gesamtreaktionsgleichungen der Sauerstoffreduktion beschrieben.

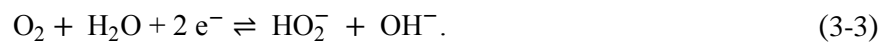
Alkalischer Elektrolyt:



Saurer Elektrolyt:



Pfad 2 läuft über zwei Schritte ab. Der erste Schritt ist im alkalischen Elektrolyt:



Im sauren Elektrolyt folgt für den ersten Schritt:



Danach findet entweder die Reduktion des Peroxids oder dessen Zersetzung statt. Die Reduktion in alkalischer Lösung lautet:



und in saurer Lösung



Zersetzt sich das gebildete Peroxid, ist die Reaktionsgleichung im alkalischen Elektrolyt:



Im sauren Elektrolyt folgt:



Damit die Sauerstoffreduktion überhaupt ablaufen kann, muss molekularer Sauerstoff zunächst an die Oberfläche binden:



Bei entsprechend starker Wechselwirkung mit der Katalysatoroberfläche öffnet sich eine der Sauerstoffbindungen und wird dadurch reaktiv [14]. Pfad 1 sowie Pfad 2 können dabei als Folge unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen gedeutet werden.

Yeager et al. [26] haben drei unterschiedliche Arten der Adsorption von Sauerstoff an einer Oberfläche und den anschließend bevorzugt ablaufenden Reduktionspfad vorgeschlagen. In Abbildung 3-1 wird zwischen diesen drei Möglichkeiten der Sauerstoffadsorption unterschieden.

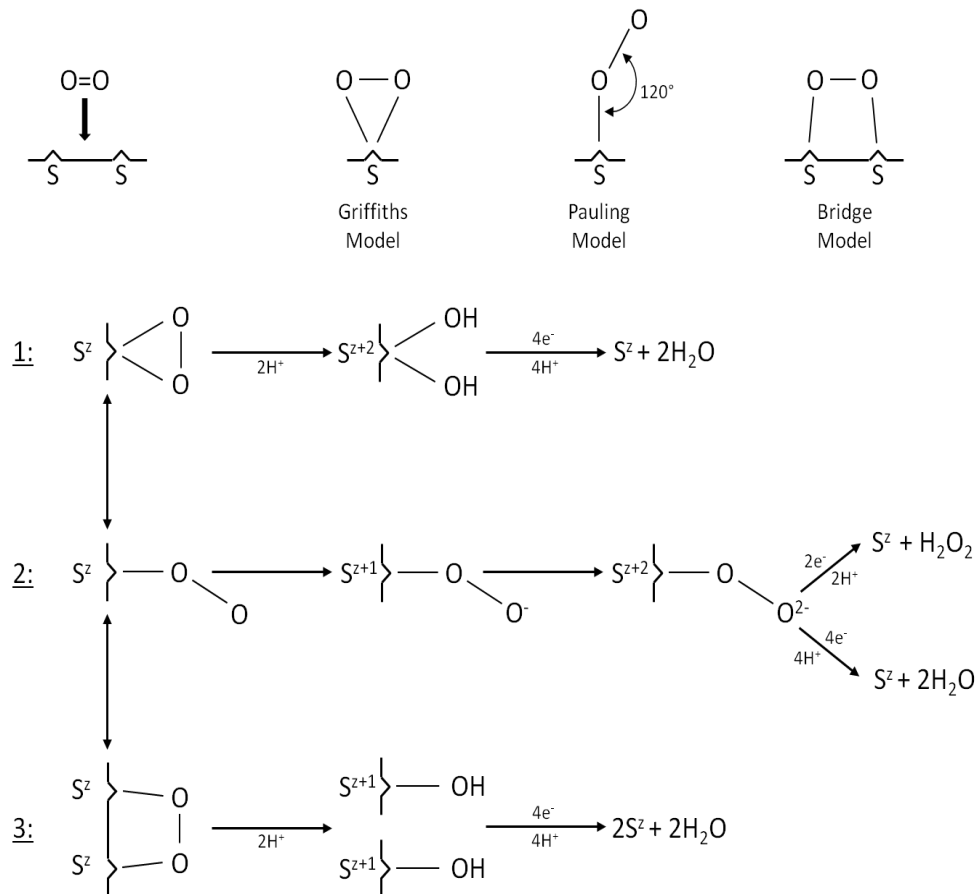


Abbildung 3-1: Modelle für die Sauerstoffadsorption an einer Metalloberfläche sowie zugehörige Reaktionspfade nach Yeager et al. [26].

Diese Modelle wurden für Übergangsmetalle entwickelt, können aber auch für andere Katalysatortypen angewendet werden. Außerdem sind sie auch in Lösung gültig. Des Weiteren wird angenommen, dass sich die Bindungsarten ineinander umwandeln können. Eine Bindungsart wird aber je nach Reaktionsbedingungen bevorzugt. Sauerstoff kann nach dem Griffiths-, Pauling- oder Bridge-Modell an die Oberfläche adsorbieren. Eine Bindung zwischen Sauerstoff und dem Übergangsmetall erfolgt über die π - und die π^* -Orbitale des Sauerstoffs und dem d-Orbital des Übergangsmetalls. In allen drei Modellvorstellungen wird die Doppelbindung des Sauerstoffmoleküls aufgebrochen und es entsteht eine Einfachbindung. Dadurch wird die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen geschwächt und die Länge der Bindung nimmt zu. Im Falle der Modellvorstellung nach Griffiths und nach dem Bridge-Modell wird eine Dissoziation des Sauerstoffs durch die geschwächte Bindung zwischen den Sauerstoffatomen immer wahrscheinlicher. Ist die Bindung zwischen dem Übergangsmetall und den Sauerstoffatomen ausreichend stark, ist es sogar möglich, dass eine dissoziative Adsorption mit gleichzeitiger Übertragung von zwei Protonen stattfindet. Insgesamt werden beim Bridge- sowie beim Griffiths-Modell zwei Elektronen vom Metall an die Oberflächenspezies übertragen. Die Wertigkeit des Übergangsmetalls nimmt im ersten Schritt zu. Danach folgt die Reduktion des Übergangsmetalls und die

Wertigkeit des Metalls nimmt wieder den Ursprungswert an. Es läuft also bevorzugt Pfad 1 ab. Der Hauptunterschied zwischen dem Griffith-Modell und dem Bridge-Modell besteht in der Anzahl der Oberflächenplätze, an denen das Sauerstoffmolekül bindet. Beim Bridge-Modell adsorbiert Sauerstoff an zwei freien Oberflächenplätzen, beim Griffith-Modell lediglich an einem freien Oberflächenplatz. Das Pauling-Modell beschreibt hingegen die Adsorption von nur einem Sauerstoffatom an einem freien Oberflächenplatz des Übergangsmetalls. Die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen ist somit relativ ungeschwächt. Durch unvollständigen Ladungstransfer entsteht zunächst eine Superoxid-spezies. Anschließend entsteht eine Peroxidspezies. Die Reduktion kann danach entweder vollständig oder unvollständig ablaufen. Durch die relativ ungeschwächte Bindung zwischen den beiden Sauerstoffatomen wird jedoch Pfad 2 bevorzugt. Bei einer unvollständigen Reduktion mit der Übertragung von nur zwei Elektronen bildet sich Wasserstoffperoxid. Eine vollständige Reduktion mit vier Elektronen resultiert in zwei Wassermolekülen [22].

Nach Yeager et al. entscheidet also die Art und Weise wie Sauerstoff an der Oberfläche bindet darüber, welcher Pfad nun bevorzugt abläuft. Dies ist wiederum von verschiedenen Faktoren abhängig. Wird die Katalysatoroberfläche z.B. mit Fremdstoffen vergiftet, findet bevorzugt Pfad 2 statt, da Pfad 1 insbesondere beim Auftreten von Brückenbindungen stark beeinträchtigt wird [14]. Außerdem spielt das verwendete Katalysatormaterial eine große Rolle. Mittels einer rotierenden Ring-Scheibenelektrode (RRDE) wurde dies untersucht [22]. Pfad 1 wird an Edelmetallen wie Platin, Silber und Palladium sowie an Metalloxiden wie Perowskit bevorzugt. Pfad 2 wird hingegen an Graphit, Gold und Quecksilber bevorzugt.

3.1.2 Katalysatoren

In der Literatur werden im Zusammenhang mit der elektrochemischen Sauerstoffreduktion im wässrigen Medium oft die Katalysatoren Platin, Palladium, Silber und Gold genannt. Diese Katalysatoren gehören zu den Edelmetallen. Aber nicht nur Edelmetalle können als Katalysatoren eingesetzt werden. Kohlenstoffe wie Graphit, Glaskohlenstoff und Ruß werden genauso aufgeführt wie Oxide und Perowskite [22]. Des Weiteren werden noch Platingruppenmetalle genannt. Diese enthalten Rhodium, Iridium oder Ruthenium, welche gegenüber reinem Platin eine geringere Sauerstoffreduktionsaktivität besitzen. Betrachtet man aber nicht nur die Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion, sondern auch die Aktivität der Sauerstoffentwicklungsreaktion, so decken Platingruppenmetalle beide Bereiche ab. Die höchsten Aktivitäten der Sauerstoffreduktion werden also mit Platin oder Palladium erreicht [24]. Hohe Aktivitäten der Sauerstoffentwicklung werden hingegen mit Ruthenium oder Iridium erreicht [15]. Wird aber nur die Sauerstoffreduktion betrachtet, macht die geringe Aktivität von Platingruppenmetallen im Vergleich zu Platin diese Katalysatoren unattraktiv für eine kommerzielle Verwendung. Außerdem hat man im Umgang mit Edelmetallen als Katalysatoren, insbesondere mit Platin, bisher am meisten Erfahrungen gesammelt. Der Fokus liegt deshalb im Folgenden auf den Reinstoffen der Edelmetalle als Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffreduktion. Bei einer Auswahl des Katalysators darf aber auch nicht vergessen werden, die aktuellen Rohstoffpreise zu berücksichtigen.

Häufig wird der Einfluss des Katalysatormaterials auf die Sauerstoffreduktion mit dem sogenannten „Volcano-Plot“ dargestellt. Die Aktivität des Katalysatormaterials wird dabei meist in Abhängigkeit der Bindungsenergie einer für den Ablauf der Reaktion relevanten Spezies gezeigt. Anhand von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen haben Nørskov et al. [6] die Aktivitäten verschiedener Übergangsmetalle abgeschätzt und über der Sauerstoffbindungsenergie aufgetragen. Betrachtet wurde die Sauerstoffreduktion an Pt(111). Diese läuft über gebundenen Sauerstoff O^* sowie eine gebundene

Hydroxylgruppe HO^* ab. Die Aktivität der Sauerstoffreduktion kann auch über der Bindungsenergie von HO^* aufgetragen werden, da nach Nørskov et al. zwischen den Bindungsenergien von O^* und HO^* ein linearer Zusammenhang besteht. Die Aktivitäten in Abbildung 3-2 wurden mit den Vorwärtsreaktionskonstanten der Elementarreaktionen abgeschätzt. Die Vorwärtsreaktionskonstante des reaktionsbestimmenden Schritts legt dabei die Aktivität fest. Im Bereich hoher Sauerstoffbindungsenergien (-2.5 bis -0.5 eV; W, Mo und Fe) sind die Aktivitäten gering. Die hohen Bindungsenergien bilden zwar eine gute Ausgangslage für die Sauerstoffreduktion, da viel Sauerstoff adsorbieren kann und so zur Weiterreaktion zur Verfügung steht. Aber hohe Bindungsenergien erhöhen auch die Barrieren bzw. Aktivierungsenergien, die bis zur Bildung von Wasser überwunden werden müssen. Das andere Extrem stellt Au dar. Hier sind die Bindungsenergien von Sauerstoff so gering, dass die Sauerstoffreduktion kaum abläuft. Zwischen den beiden Extremen bezüglich der Sauerstoffadsorption befindet sich das Aktivitätsoptimum der Sauerstoffreduktion. Nach Nørskov et al. sollten für die Sauerstoffreduktion Pt oder Pd als Katalysatormaterialien verwendet werden. Für diese beiden Übergangsmetalle ist sowohl die Barriere der Sauerstoffadsorption als auch die Barriere hin zu Wasser nicht zu hoch.

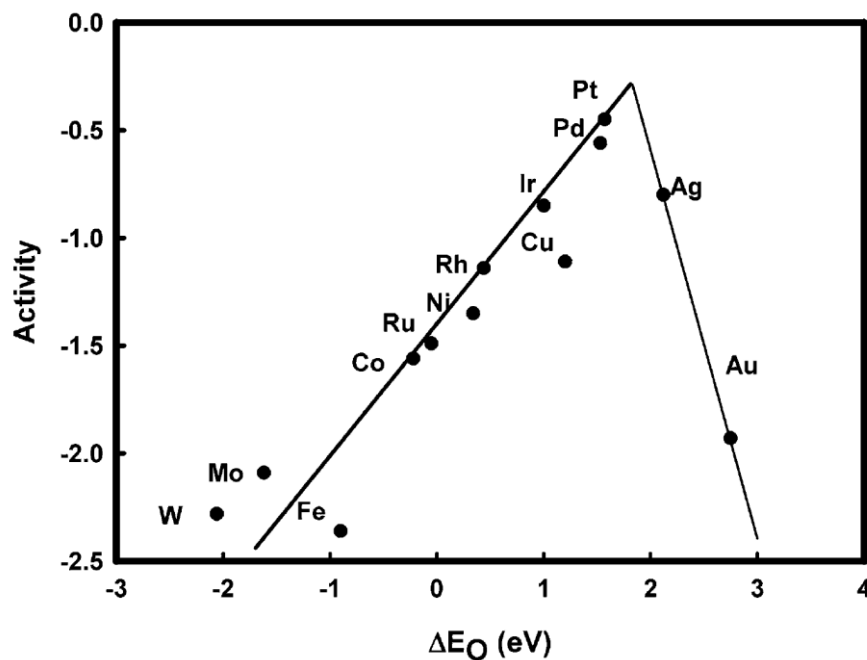


Abbildung 3-2: Aktivitäten der Sauerstoffreduktion (abgeschätzt mit der Geschwindigkeitskonstante des reaktionsbestimmenden Schritts) über der Sauerstoffbindungsenergie; DFT-Rechnungen; Schaubild entnommen aus [6].

Auch experimentelle Untersuchungen im wässrigen Elektrolyt haben gezeigt [27], dass die Aktivität der Sauerstoffreduktion sowohl im sauren als auch im alkalischen Elektrolyt für Platin höher ist als für Gold. Rhodium und Iridium weisen gegenüber Platin ebenfalls eine geringere Aktivität auf, obwohl davon ausgegangen wird, dass der Reaktionsmechanismus vergleichbar mit dem an Platin ist. Als Grund für die geringere Aktivität wird die schlechte Zersetzung des gebildeten Peroxids angegeben.

Im sauren Medium besitzen Palladium und Platin in etwa dieselbe Aktivität [28, 27]. Außerdem ist die Aktivität im alkalischen Medium höher als im sauren Medium. Zurückzuführen ist dies auf eine geringere spezifische Anionenadsorption im alkalischen Elektrolyt. Des Weiteren ist das Edelmetall Platin in alkalischen Medien stabiler.

Die Aktivität ist nicht nur abhängig vom Katalysatormaterial, sondern auch von der Struktur des Katalysators. Um eine möglichst hohe Aktivität zu erreichen, muss den Reaktionen auch eine große Oberfläche zur Verfügung gestellt werden. Die Aktivität wird meist durch die am langsamsten ablaufende Elementarreaktion bestimmt. Diese kann wiederum je nach Kristallorientierung eine andere sein. Außerdem finden Reaktionen oftmals bevorzugt an Kanten statt. Zur Steigerung der Aktivität sollte die Oberfläche deswegen möglichst rauh sein.

Bisher wurden die ablaufenden Reaktionen anhand von zwei Reaktionspfaden dargestellt. Eine erhöhte Sauerstoffreduktionsaktivität liegt vor, wenn Pfad 1 abläuft (vollständige Reduktion). Läuft Pfad 2 ab, ist die Aktivität der Sauerstoffreduktion niedriger (unvollständige Reduktion). Was geschieht nun aber im Detail? Wie können Pfad 1 sowie Pfad 2 weiter aufgelöst werden? Dieser Thematik widmen wir uns in Kapitel 3.1.3 mit Reaktionsmechanismen aus der Literatur.

3.1.3 Reaktionsmechanismen

Wroblowa et al. [29] (siehe in [22]) haben für die Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt den in Abbildung 3-3 dargestellten Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

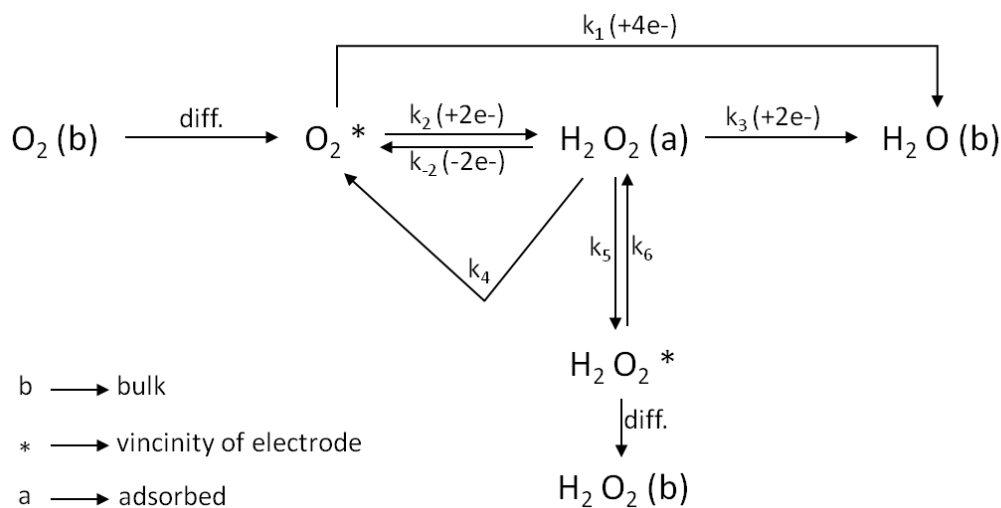


Abbildung 3-3: Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt nach Wroblowa et al. (siehe in [22]).

Zu Beginn diffundiert Sauerstoff aus dem Bulk unmittelbar an die Elektrode. Anschließend können direkt vier Elektronen übertragen werden (Reaktionsindex 1). Findet die Reduktion von Sauerstoff über adsorbiertes Peroxid statt, werden ebenfalls vier Elektronen übertragen (Reaktionsindex 2 und 3). In beiden Fällen entstehen Wasserteilchen in saurer bzw. Hydroxid-Ionen in alkalischer Lösung (Pfad 1 in Kapitel 3.1.1). Es ist aber auch möglich, dass adsorbiertes Peroxid in die Bulkphase desorbiert (über Reaktionsindex 5). In diesem Fall findet eine unvollständige Sauerstoffreduktion mit nur zwei Elektronen statt (Pfad 2 in Kapitel 3.1.1). Außerdem kann sich adsorbiertes Peroxid auch noch in Sauerstoff und Wasser zersetzen (Reaktionsschritt 4).

In der Literatur sind für wässrige Lösungen weitere Reaktionsmechanismen gegeben, die dem von Wroblowa et al. ähnlich sind. Damjanovic et al. (in [22]) schlagen eine vereinfachte Version des Mechanismus von Wroblowa et al. vor. Hierbei sind alle Reaktionen irreversibel. Außerdem wird die Peroxidzersetzung (in Abbildung 3-3 dargestellt durch Reaktionsindex 4) vernachlässigt. Um nochmals zu verdeutlichen, wie viele verschiedene Reaktionsschritte während der Sauerstoffreduktion auf-

treten könnten, ist im Anhang A.1 ein möglichst allgemein gehaltenener Sauerstoffreduktionsmechanismus im alkalischen Elektrolyt dargestellt, der auch unterschiedlich stark gebundene Oberflächenpezies berücksichtigt (siehe Abbildung A-1).

Die bisher betrachteten Reaktionsmechanismen berücksichtigen noch nicht den Einfluss des Katalysators. Außerdem wird lediglich im Reaktionsmechanismus in Abbildung A-1 angegeben, dass dieser für den alkalischen Elektrolyt gilt. Zwischen saurem und alkalischem Elektrolyt wird ansonsten noch nicht unterschieden. Es werden lediglich Reaktionsmechanismen dargestellt, die auch noch weiter aufgelöst werden könnten. Kinetische Aussagen, also welche Reaktionen den Mechanismus dominieren oder welche Reaktionen überhaupt ablaufen, können daher kaum getroffen werden.

Kinetische Untersuchungen der Sauerstoffreduktion an Platin-, Gold- und Silberoberflächen wurden schon in den unterschiedlichsten Elektrolyten vorgenommen [3]. Hierzu wurden meist Experimente an einer RRDE durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass sowohl der Mechanismus der Sauerstoffreduktion als auch strukturelle Effekte stark vom Elektrolyt abhängen können. An Platinelektroden im sauren Elektrolyt wird z.B. angenommen, dass bevorzugt vier Elektronen während der Sauerstoffreduktion übertragen werden. Im alkalischen Elektrolyt finden hingegen mehrere Mechanismen gleichzeitig statt. Neben Wasser entstehen hier auch Hydroxid-Ionen. Außerdem ist zu beachten, dass der Elektrolyt die Oberflächenaktivität des Katalysators verändern kann. Im alkalischen Elektrolyt (KOH) ist die Aktivität für verschiedene Kristalloberflächen $\text{Pt}(111) > \text{Pt}(110) > \text{Pt}(100)$. In saurer Lösung verändert sich die Reihenfolge der Aktivität zu $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(111) > \text{Pt}(100)$.

Im Folgenden gehen wir deshalb auf Reaktionsmechanismen ein, die Aussagen über die Kinetik beinhalten, also damit auch schon Aussagen bezüglich Katalysator und/oder Elektrolyt beinhalten. Dadurch können eventuell Vereinfachungen im Reaktionsmechanismus getroffen werden, indem z.B. eine Reaktion vernachlässigt wird. Soll der Reaktionsmechanismus also übersichtlich bleiben, kann dessen Bestimmung nicht ohne kinetische Kenntnisse erfolgen. Genauso muss zur Bestimmung der Kinetik zunächst ein Reaktionsmechanismus angenommen werden. Reaktionsmechanismen und die Kinetik können somit nicht unabhängig voneinander bestimmt werden, sondern sind miteinander verknüpft.

Ein Überblick über einige Reaktionsmechanismen aus der Literatur, die mit der Angabe des reaktionsbestimmenden Schritts auch eine grobe Aussage über die Kinetik enthalten, ist in Tabelle 3-1 gegeben [22]. Der reaktionsbestimmende Schritt wurde sowohl im sauren als auch im alkalischen pH-Bereich für Platin und Gold untersucht. Betrachtet man Gold, unterscheiden sich für alkalische und saure Elektrolyte die reaktionsbestimmenden Schritte. Bei Platin ist der reaktionsbestimmende Schritt in beiden Elektrolyten meist derselbe.

Der Sauerstoffreduktionsmechanismus nach Hoar in Tabelle 3-1 beschreibt eine unvollständige Reduktion. Sauerstoff adsorbiert an Platin oder Gold (*). Anschließend wird an der Metalloberfläche gebundener Sauerstoff reduziert und ein Proton übertragen. Dieser Schritt wiederholt sich und es entsteht Wasserstoffperoxid. Im letzten Schritt wird Wasserstoffperoxid katalytisch zersetzt und es bildet sich Wasser sowie an die Oberfläche gebundener Sauerstoff. Dieser kann wiederum reduziert werden. Nach Hoar ist im alkalischen Medium sowohl für Platin als auch für Gold der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reduktion von adsorbiertem Peroxid. Auffallend ist auch, dass in Tabelle 3-1 für alkalische Elektrolyte meist die Oberflächenreaktion mit adsorbiertem Peroxid geschwindigkeitsbestimmend ist.

Tabelle 3-1: Verschiedene Mechanismen der Sauerstoffreduktion; reaktionsbestimmende Schritte im sauren oder alkalischen Elektrolyt gekennzeichnet durch Angabe des Katalysators (Platin oder Gold) [22].

			Sauer	Alkalisch
Oxidmechanismus:				
$O_2 + 2 *$	\rightarrow	$2 O^*$	—	—
$O^* + H_2O^*$	\rightarrow	$2 OH^*$	—	—
$OH^* + H^+ + e^-$	\rightarrow	$* + H_2O$	Gold	—
Wasserstoffperoxidmechanismus:				
$O_2 + * + H_2O^*$	\rightarrow	$OH^* + HO_2^*$	—	—
$H_2O^* + HO_2^*$	\rightarrow	$OH^* + H_2O_2^*$	Platin	Platin
$* + H_2O_2^*$	\rightarrow	$2 OH^*$	—	—
$OH^* + H^+ + e^-$	\rightarrow	$* + H_2O$	Gold	—
Conway & Bourgal Mechanismus:				
$O_2 + * + H_2O^*$	\rightarrow	$OH^* + HO_2^*$	—	—
$* + HO_2^*$	\rightarrow	$OH^* + O^*$	Platin	Platin
$O^* + H^+ + e^-$	\rightarrow	OH^*	—	—
$OH^* + H^+ + e^-$	\rightarrow	$* + H_2O$	Platin	—
Hoar Mechanismus:				
$O_2(aqua) + *$	\rightarrow	O_2^*	—	—
$O_2^* + e^-$	\rightarrow	O_2^{*-}	—	—
$O_2^{*-} + H^+$	\rightarrow	HO_2^*	—	—
$HO_2^* + e^-$	\rightarrow	HO_2^{*-}	—	Platin,Gold
$HO_2^{*-} + H^+$	\rightarrow	$H_2O_2^*$	—	—
$2 H_2O_2 + *$	\rightarrow	$2 H_2O + O_2^*$	—	—

Die bisher aufgeführten Reaktionsmechanismen verdeutlichen, dass in der Literatur viele verschiedene Mechanismen zu finden sind. Diese sind aber meist nur aufgrund unterschiedlicher Betrachtungsweisen so verschieden. Welche Reaktion erachten die Autoren für wichtig und wie weit werden einzelne Schritte aufgelöst? Sowohl der Sauerstoffreduktionsmechanismus im Alkalischen als auch der Mecha-

nismus im Sauren sind aber meist auf zwei grundlegende Mechanismen zurückzuführen, den dissoziativen und den assoziativen Mechanismus. Im dissoziativen Mechanismus dissoziiert das Sauerstoffmolekül in zwei gebundene Sauerstoffatome, die nach und nach reduziert werden. Im assoziativen Mechanismus dissoziiert das Sauerstoffmolekül zunächst nicht und wird reduziert. Folgt auch im Weiteren keine Dissoziation können nur zwei Elektronen übertragen werden. Vergleichbar sind diese beiden Mechanismen mit Pfad 1 und Pfad 2 aus Kapitel 3.1.1.

Der Vielfalt an unterschiedlichen Reaktionsmechanismen sind also keine Grenzen gesetzt. Löst man die Reaktion noch detaillierter auf, also betrachtet man lokale Strukturen, den Transport auf der Oberfläche oder die Doppelschicht Elektrode/Elektrolyt, ergeben sich weitere Modellvorstellungen.

Evans hat schon 1968 einen Mechanismus der Sauerstoffreduktion vorgeschlagen [30], welcher vergleichbar mit dem *Oxidmechanismus* aus Tabelle 3-1 ist. Dieser ist unter dem Namen „pseudosplitting-Mechanismus“ bekannt und in Abbildung 3-4 unter (A) dargestellt.

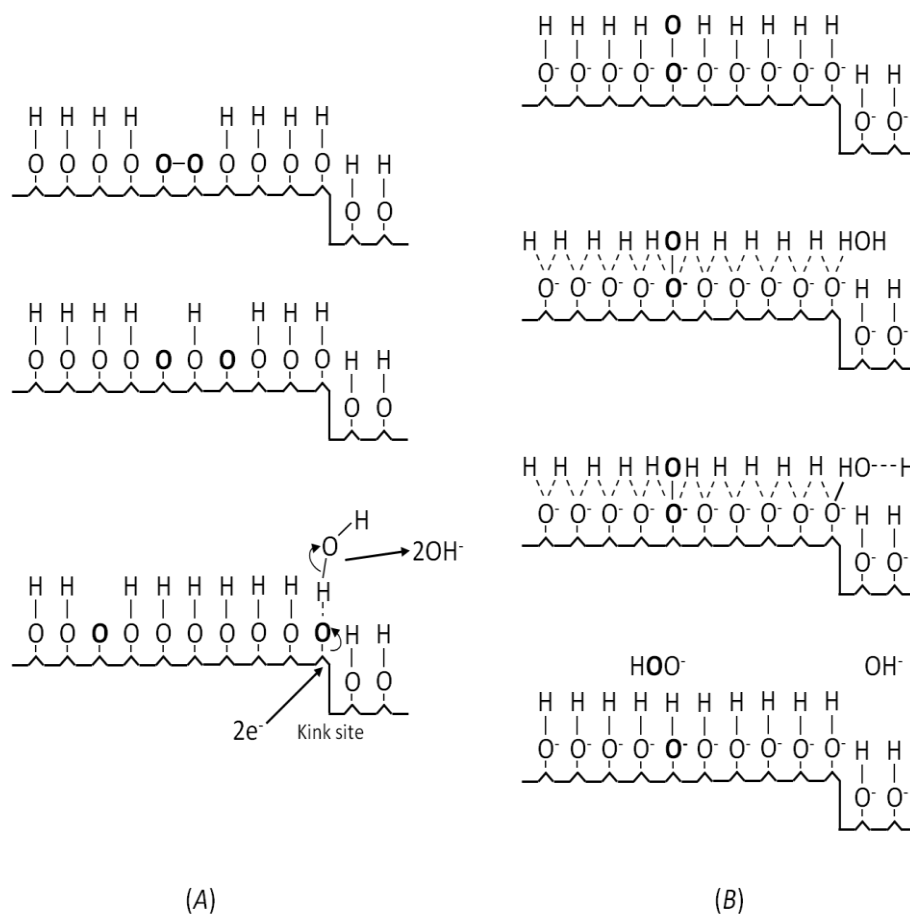


Abbildung 3-4: Modelle der Sauerstoffreduktion im alkalischen Elektrolyt an der Elektrodenoberfläche; (A)-„pseudosplitting“-Mechanismus nach Evans [30], (B)-Peroxid-Mechanismus nach Tseung et al. [31] (siehe in [22]).

Betrachtet wird der alkalische Elektrolyt. Sauerstoff adsorbiert hierbei an zwei freien Oberflächenplätzen auf der Elektrode, vergleichbar mit dem Bridge-Modell. Gebundener Sauerstoff tauscht mit angrenzenden Hydroxylgruppen Protonen aus und diffundiert dadurch auf der Oberfläche. Erreicht ein gebundenes Sauerstoffatom eine Reaktionszone, findet dort die Reduktion mit zwei Elektronen statt und es entstehen zwei Hydroxid-Ionen. Eine Reaktionszone kann z.B. eine Kante auf der Oberfläche sein, die sich durch eine hohe katalytische Aktivität auszeichnet.

Tseung et al. haben einen von dem „pseudosplitting-Mechanismus“ abgewandelten Mechanismus vorgeschlagen [31]. In Abbildung 3-4 wird der Peroxid-Mechanismus unter (B) dargestellt. Da der Mechanismus von Evans keine Peroxidbildung berücksichtigt, haben Tseung et al. diese in den sogenannten „joint pseudosplitting/peroxide-Mechanismus“ (A und B) integriert, wobei sie für die Peroxidbildung von einem adsorbierten Sauerstoffmolekül nach dem Pauling-Modell ausgehen. Es findet also ein unvollständiger Elektronentransfer statt, wodurch der gebundene Sauerstoff negativ aufgeladen wird. Der elektronenpositive Wasserstoff in der Hydroxylgruppe ist nicht starr an ein einzelnes Sauerstoffatom auf der Oberfläche gebunden, sondern wechselwirkt auch mit dem Sauerstoffatom in unmittelbarer Umgebung. Das gleiche gilt auch für Wassermoleküle im Elektrolyt. An Kanten ist das Wasserstoffatom im Wassermolekül für das adsorbierte Sauerstoffatom räumlich zugänglich. Die Teilchen wechselwirken zunächst miteinander (gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie in Abbildung 3-4) und anschließend kommt es zu einem Elektronentransfer. Letztendlich entsteht durch unvollständige Reduktion Peroxid und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche ordnen sich neu an.

Die Peroxidbildung durch unvollständige Reduktion und die Bildung von zwei Hydroxid-Ionen durch eine vollständige Reduktion konkurrieren also miteinander. Außerdem machen sowohl Evans als auch Tseung et al. den Bindungsbruch des Sauerstoffs für die langsam ablaufende Sauerstoffreduktion verantwortlich. Vergleichbar zum „joint pseudosplitting/peroxide-Mechanismus“ ist die Sauerstoffreduktion an Pt(111), die Rossmeisl et al. [23] anhand von DFT-Rechnungen vorgeschlagen haben. In Abbildung 3-5 ist das Reaktionsmodell nach Rossmeisl et al. dargestellt.

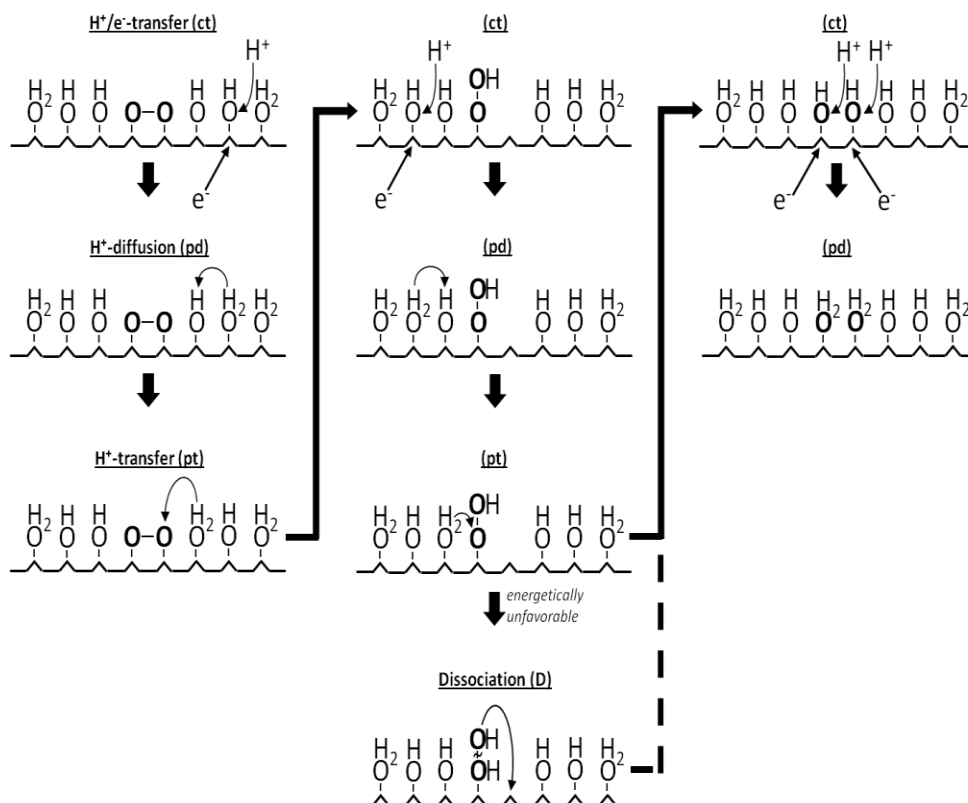


Abbildung 3-5: Modell der Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt an Pt(111) nach Rossmeisl et al. [23]; Reaktionsbeginn links oben.

Hierbei reagiert Wasser auf der Oberfläche mit Sauerstoff und es entstehen Hydroxylgruppen. Die stabilste Anordnung bildet bei kleinen Überspannungen eine sogenannte „halb-dissoziierte“ Wasserphase. Diese entsteht, wenn jedes zweite Wassermolekül zu einer Hydroxylgruppe reagiert.

An eine Hydroxylgruppe kann ein Proton aus der Bulkphase übertragen werden (ct). Gleichzeitig wird ein Elektron aus der Platinelektrode übertragen. Das Proton kann nun von einer Hydroxylgruppe zur anderen diffundieren (pd) und bewegt sich dadurch hin zur Reaktionszone. Dort reagiert es mit dem Sauerstoff und bildet die an Platin gebundene Peroxidspezies OOH^* (pt). Nach einem erneuten Protonenübergang aus der Bulkphase sowie der Diffusion des Wasserstoffs hin zur Reaktionszone, reagiert die Peroxidspezies mit dem Wasserstoff entweder direkt zu zwei Hydroxylgruppen oder der Wasserstoff bindet an das elektronennegativere Sauerstoffatom des Peroxids. Die Bildung von zwei Hydroxylgruppen wird energetisch bevorzugt. Erfolgt an beiden Hydroxylgruppen wiederum ein Protonentransfer aus der Bulkphase werden insgesamt vier Elektronen übertragen.

Rossmeisl et al. treffen auch schon einige qualitative Aussagen über die Reaktionskinetik. Bei geringen Überspannungen ist z.B. die Reaktionsbarriere des Protonentransfers aus der Bulkphase um etwa ein Vierfaches höher als die Barriere, die ein Wasserstoffteilchen überwinden muss, um von einer Hydroxylgruppe zur nächsten zu diffundieren. Mit zunehmender Überspannung wird die Reaktionsbarriere immer kleiner. Außerdem wird gesagt, dass das Peroxid OOH^* die stabilste Oberflächenspezies darstellt.

Mukerjee et al. [32] haben die Sauerstoffreduktion im alkalischen und sauren Elektrolyt untersucht. Im alkalischen Elektrolyt folgt die Sauerstoffreduktion nach Mukerjee et al. meist dem „Außensphären“-Mechanismus. Im sauren Elektrolyt läuft der „Innensphären“-Mechanismus ab. In Abbildung 3-6 ist der Elektronentransfer nach diesen beiden Mechanismen dargestellt.

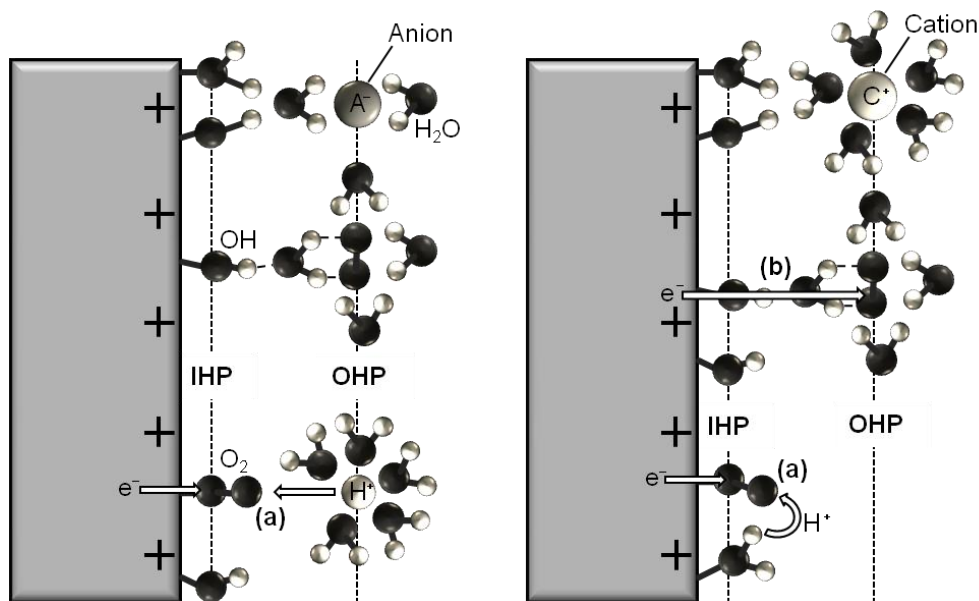


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung des „Innensphären“- und „Außensphären“-Elektronentransfers (dargestellt durch (a) und (b)); links-saurer Elektrolyt, rechts-alkalischer Elektrolyt; IHP-innerhalb der „starren“ Doppelschicht, OHP-äußere Helmholtz-Fläche; nach [32].

Der „Innensphären“-Mechanismus (a) beschreibt die Reduktion einer Spezies innerhalb der „starren“ Doppelschicht (näheres hierzu siehe Anhang A.2). Dies ist der Fall, wenn eine Oberflächenspezies reduziert wird. Erfolgt aber die Reduktion einer Spezies auf der äußeren Helmholtz-Fläche, also einer ungebundenen Spezies, spricht man von dem „Außensphären“-Mechanismus (b). Der „Außensphären“-Mechanismus ist durch folgende Reaktionsgleichung charakterisiert:



Aus gelöstem Sauerstoff entsteht in Reaktionsgleichung (3-10) durch Reduktion mit einem Elektron ein Superoxid-Radikal-Anion in Lösung. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einem pH-Wert von null hohe Überspannungen (~ 1.53 V) benötigt werden, damit $\text{O}_{2,\text{aqua}}^{\cdot-}$ entsteht [32]. Steigt der pH-Wert nun aber an, werden immer geringere Überspannungen benötigt, damit Reaktionsgleichung (3-10) abläuft. Bei einem pH-Wert von 14 beträgt die Überspannung ~ 0.7 V [32]. Dies lässt darauf schließen, dass Sauerstoff im Alkalischen weniger stark gebunden ist als im Sauren. Verursacht wird dies wahrscheinlich dadurch, dass im Alkalischen die Oberfläche überwiegend von Hydroxylspezies belegt ist und die Oberfläche somit für Sauerstoff geblockt wird [32]. Dadurch kann im Alkalischen neben dem „*Innensphären*“-Mechanismus zunächst auch der „*Außensphären*“-Mechanismus stattfinden. Nach Mukerjee et al. adsorbiert das gebildete Superoxid-Radikal-Anion $\text{O}_{2,\text{aqua}}^{\cdot-}$ meist wieder auf der Oberfläche. Daraufhin erfolgt ein Protonentransfer von einem Wassermolekül. Nach dem „*Innensphären*“-Mechanismus können nun weitere Elektronen übertragen werden. Im sauren Medium verläuft der Mechanismus der Sauerstoffreduktion hingegen wie gewohnt. Sauerstoff adsorbiert auf der Katalysatoroberfläche und anschließend erfolgt die Reduktion mit gleichzeitigem Protonentransfer. Adsorbierte Wasser- und Hydroxylspezies entstehen.

3.2 Reaktionsmechanismus nach Jacob et al.

Im Folgenden beschreiben wir zwei ausgewählte Mechanismen aus der Literatur, die für die kinetische Modellierung in dieser Arbeit verwendet werden. Die Mechanismen sollen dabei möglichst elementar, also weitestgehend aufgelöst, sein. Ohne thermodynamische sowie kinetische Parameter kann keine Modellierung erfolgen. Deshalb war für die Auswahl der Reaktionsmechanismen auch noch wichtig, ob zusätzlich zum Mechanismus thermodynamische sowie kinetische Parameter gegeben sind. Beginnen werden wir mit dem Reaktionsmechanismus nach Jacob et al. [1, 2, 3].

3.2.1 Grundlegendes

Jacob et al. [1, 2, 3] haben einen detaillierten Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion auf atomarer Ebene vorgeschlagen. Ein besseres Verständnis der ablaufenden Reaktionen soll bei der Entwicklung neuer umweltschonender Technologien sowie bei der Entwicklung von langlebigen Heterogenkatalysatoren helfen. Als Katalysator wurde hierzu Pt(111) gewählt. Für elektrochemische Reaktionen wurde das Modell von Damjanovic et al. (siehe in [22]) verwendet. Danach ist an den Elektronentransfer stets ein Protonentransfer gekoppelt.

Um nun einen physikalisch sinnvollen Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion auf molekularer Ebene zu erhalten, müssen die Bindungsenergien möglicher Zwischenprodukte berechnet werden. Mögliche Zwischenprodukte sind hier die Oberflächenspezies O^* , H^* , O_2^* , HO^* , HO_2^* , H_2O_2^* und H_2O^* (* kennzeichnet die Pt(111)-Oberfläche). Zusätzlich müssen alle Übergangszustände, die bei der Reaktion von einer Oberflächenspezies zur anderen auftreten, berücksichtigt werden. Mit Hilfe von ab-initio-Quantenmechanik (QM) können lokale Energieminima einzelner Atome oder Moleküle bestimmt werden. Atome und Moleküle bestehen aus einer Ansammlung von Nuklei und den umgebenden Elektronen. Geometrische und elektronische Strukturen können bestimmt werden, indem man die stationäre Schrödingergleichung löst. Mit der Born-Oppenheimer-Näherung reduziert sich das System nur auf den Anteil der Elektronen. Hierbei werden ausschließlich die Elektronen als Quantenteilchen

betrachtet, da sie im Vergleich zu den Nuklei sehr klein und schnell sind. Bei vorgegebener Konfiguration der Nuklei wird nun die Elektronenverteilung ermittelt, also die Elektronenstruktur, die das Energieminimum beschreibt. Anschließend werden mit dieser Elektronenstruktur die stabilsten Konfigurationen der Nuklei bestimmt [1]. Um den Aufwand gering zu halten, wird nicht die Energie jeder einzelnen Konfiguration berechnet, sondern Trends im Energieverlauf werden weiterverfolgt.

Allgemein werden zwei Methoden [1] verwendet, um die Elektronenstruktur zu beschreiben. Wellenbasierte Methoden wie z.B. die Hartree-Fock Näherung benötigen hierzu für jedes Elektron drei räumliche Koordinaten ($3N$) und die Spinnrichtung. DFT-basierte Methoden verwenden hingegen die Elektronendichte als Variable, die nur noch von den drei Raumkoordinaten (3) abhängt. Dies reduziert den Rechenaufwand zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Elektronenstruktur erheblich, weshalb DFT-basierte Methoden den Standard darstellen und in allen unseren Datenquellen verwendet werden.

Zur Berechnung der Adsorption von Spezies muss ein angemessenes Modell für die Oberfläche verwendet werden. Hier wurde mit einem Platincluster gerechnet. Dabei wird angenommen, dass die Platinoberfläche durch lokale Gebiete beschrieben werden kann. Diese bestehen nur aus wenigen Atomen und vereinfachen so die Rechnungen. Jacob et al. verwendeten einen Pt_{35} -Cluster, um die Platinoberfläche zu beschreiben. Die 35 Platinatome werden in drei Atomschichten integriert. Die unteren beiden Schichten sind fixiert und sorgen für die nötige Stabilität des Clusters durch die Anziehung zwischen den Platinatomen. In der obersten Schicht können sich vier Atome frei bewegen. Mit diesem Cluster wurden nun die günstigsten Bindungsplätze sowie die Bindungsenergien der Oberflächenspezies ermittelt. Die berechneten Ergebnisse sollten aber auch immer mit experimentellen Daten verglichen werden. Nur dann ist die Voraussetzung gegeben, qualitativ korrekte Aussagen über Reaktionsmechanismen treffen zu können. Jacob et al. haben deshalb in ihrer Arbeit experimentelle Daten bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen in der Gasphase zum Vergleich herangezogen. Diese liegen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Um die Umgebungsbedingungen zu berücksichtigen werden noch weitere Korrekturen benötigt [1, 2]. Zusätzlich zur Energie unter einer idealen Gasphase ΔE_{gas} , die mit dem elektronischen Energieanteil beschrieben wird:

$$\Delta E_{\text{gas}} = \Delta E_{\text{e}}, \quad (3-11)$$

kommt noch der Energieanteil in Wasser ΔE_{aq} . Hieraus folgt die Energie in Lösung ΔE_{solv} :

$$\Delta E_{\text{solv}} = \Delta E_{\text{e}} + \Delta E_{\text{aq}}. \quad (3-12)$$

Der thermische Energieanteil wird durch den Anteil der Nullpunktsschwingung ΔE_{ZPE} und den vibronischen Anteil mit $\Delta H_{\text{vib}}(T)$ und $\Delta S_{\text{vib}}(T)$ beschrieben:

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\text{T}} = \Delta E_{\text{e}} + \Delta E_{\text{aq}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta H_{\text{vib}}(T) + T\Delta S_{\text{vib}}(T). \quad (3-13)$$

Translatorische Energieanteile sowie Energieanteile durch Rotation können bei Spezies an Grenzflächen meist vernachlässigt werden.

Durch die Bestimmung der Energien von Oberflächenspezies sowie von Übergangszuständen wird festgelegt, welche Spezies aus den gegebenen Edukten resultiert und wie der Übergangszustand aussieht. Nicht bekannt ist aber der Typ der Reaktion, also was zwischen Edukten und dem Übergangszustand bzw. dem Übergangszustand und dem Produkt geschieht (siehe Abbildung 3-7).

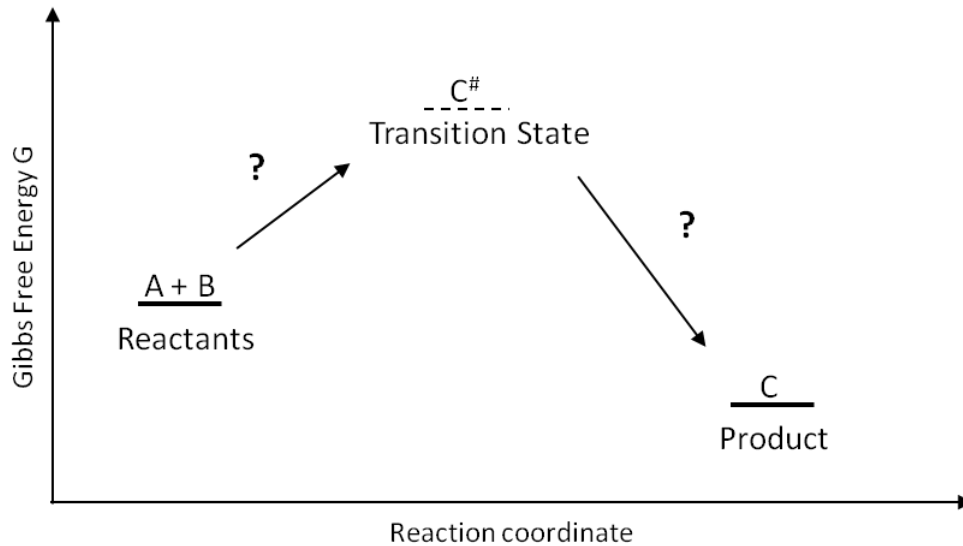


Abbildung 3-7: Gibbssenthalpie über der Reaktionskoordinate für Reaktion $A + B \rightarrow C$; Fragezeichen kennzeichnen Unbekannte im Reaktionsmechanismus.

Prinzipiell können vier verschiedene Reaktionstypen auf einer Oberfläche stattfinden:

- Adsorption
- Reaktionsschritt nach Eley-Rideal (ER)
- Reaktionsschritt nach Langmuir-Hinshelwood (LH)
- Desorption.

Abbildung 3-8 stellt das Prinzip dieser unterschiedlichen Reaktionstypen dar.

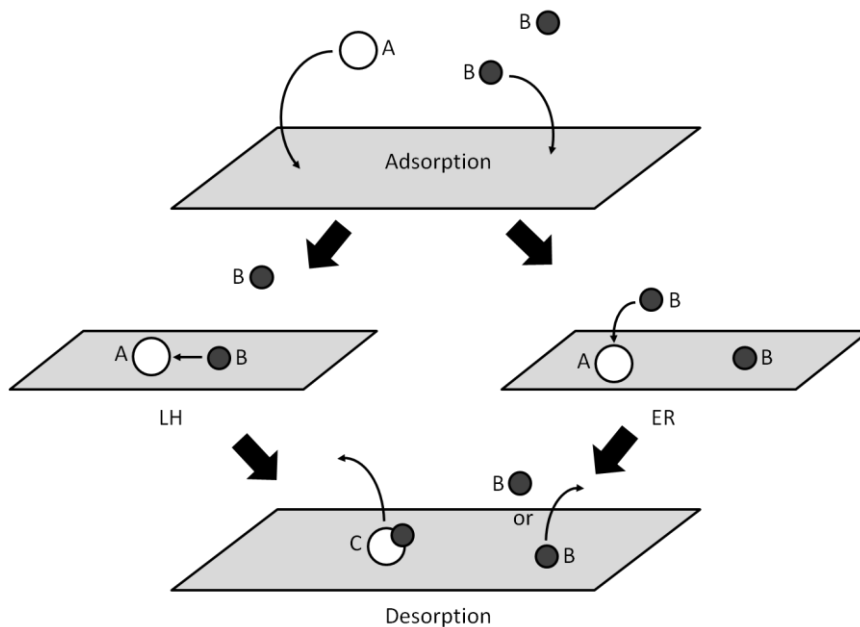


Abbildung 3-8: Mögliche Oberflächenreaktionen; Adsorption, Reaktionsschritt nach Langmuir-Hinshelwood oder Eley-Rideal sowie Desorption.

Teilchen A und B werden zunächst aus der Bulk-Phase chemisorbiert, d.h. die Moleküle gehen eine chemische Bindung mit der Oberfläche ein. Reagieren anschließend zwei Oberflächenspezies mitei-

einander, läuft die Reaktion nach Langmuir-Hinshelwood ab. Reagiert eine Oberflächenspezies mit einer Spezies aus der Bulkphase, so findet eine Reaktion nach Eley-Rideal statt. Natürlich kann es auch vorkommen, dass die chemische Bindung zwischen Oberfläche und Spezies aufgebrochen wird und die Spezies wieder in die Bulk-Phase desorbiert (Spezies C wird desorbiert).

Elektrochemische Reaktionen können also entweder über einen Reaktionsschritt nach LH ablaufen oder durch einen Reaktionsschritt nach ER beschrieben werden. Um den Reaktionsmechanismus möglichst allgemein darzustellen, berücksichtigen Jacob et al. für elektrochemische Reaktionen beide Reaktionsschritte.

Bisher wurde der Einfluss des elektrischen Potentials noch nicht beachtet. Geht eine Spezies aus einer Reduktion hervor, muss die Energie der Spezies potenzialabhängig sein. Dies wird erzielt, indem man den Term $+ze\Delta\phi$ zur Energie der Spezies hinzufügt.

Insgesamt werden bei Jacob et al. drei Reaktionsmechanismen unterschieden, die alle parallel ablaufen können. Diese sind in Abbildung 3-9 graphisch dargestellt.

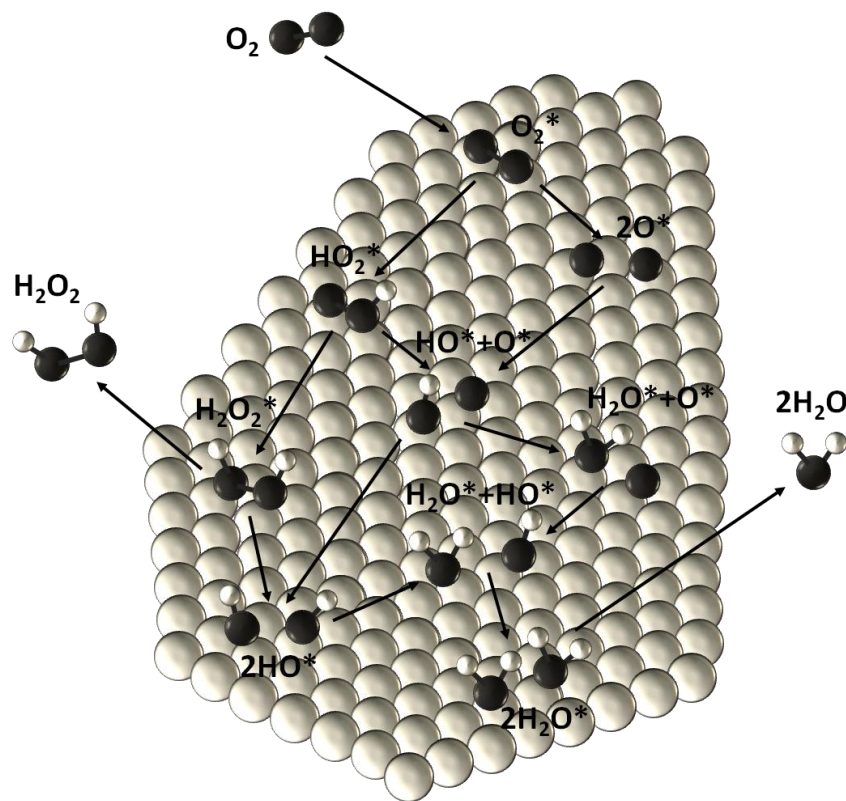


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung von OO-, OOH- und HOOH-Mechanismen der Sauerstoffreduktion nach Jacob et al. [1].

Unterschieden wird zwischen dem OO-Mechanismus, dem OOH-Mechanismus und dem HOOH-Mechanismus:

1. OO-Mechanismus:

Sauerstoff adsorbiert auf der Platinoberfläche (Oberflächenspezies O_2^*) und dissoziiert anschließend zu zwei O^* . Danach werden vier Elektronen an die auf der Oberfläche gebundenen Sauerstoffatome übertragen. Insgesamt werden bei der Reduktion vier Elektronen sowie vier Protonen entweder über einen Reaktionsschritt nach ER oder nach LH übertragen. Es entstehen zwei Wassermoleküle. Diese desorbieren im letzten Schritt von der Oberfläche.

2. OOH-Mechanismus:

Hier findet keine Dissoziation des adsorbierten Sauerstoffmoleküls statt. Direkt nach der Adsorption von Sauerstoff folgt dessen Reduktion zu der Oberflächenspezies HO_2^* . Erst danach dissoziiert HO_2^* zu HO^* und O^* . Anschließend können analog zum OO-Mechanismus die Spezies weiter reduziert werden. Insgesamt werden auch hier vier Elektronen und vier Protonen entweder nach ER oder nach LH übertragen. Zwei Wassermoleküle entstehen.

3. HOOH-Mechanismus:

Beim HOOH-Mechanismus erfolgt zunächst analog zum OOH-Mechanismus eine Reduktion des gebundenen Sauerstoffs. Anschließend wird nochmals ein Elektron übertragen und es entsteht die Spezies H_2O_2^* . Dissoziiert H_2O_2^* in zwei HO^* -Oberflächenspezies, können bis zur Bildung von Wasser zwei weitere Elektronen übertragen werden. Insgesamt folgt die Reaktion dann dem „Vier-Elektronen-Pfad“ (siehe Kapitel 3.1.1 Pfad 1). Es besteht aber auch die Möglichkeit, dass H_2O_2^* direkt desorbiert, woraus ein Wasserstoffperoxidmolekül hervorgeht. Dabei werden insgesamt nur zwei Elektronen übertragen (vergleichbar mit Pfad 2 in Kapitel 3.1.1). Alle Reduktionsschritte können wiederum entweder nach ER oder LH stattfinden.

3.2.2 Erwartungen/Schlussfolgerungen

Anhand der ermittelten thermodynamischen Parameter haben Jacob et al. schon einige die Sauerstoffreduktion betreffende Erwartungen/Schlussfolgerungen aufgestellt.

In [1] und [2] folgt aus den berechneten Barrieren der einzelnen Reaktionen, dass bei einer Zellspannung von 0 V die höchsten Barrieren der drei Mechanismen jeweils die Dissoziationsreaktionen aufweisen. Vergleicht man die einzelnen Mechanismen, so besitzt der OO-Mechanismus mit der O-O Dissoziation die höchste Barriere, gefolgt vom OOH-Mechanismus mit der O-OH Dissoziation. Die HO-HO Dissoziation weist bei 0 V Zellspannung die geringste Barriere auf. Ändert sich die Zellspannung von 0 V auf 1.23 V, werden alle Energien der Oberflächenspezies, die durch einen Protonentransfer/Reduktion entstehen, zu höheren Werten verschoben. Des Weiteren steigen die Barrieren der Protonentransfer-/Reduktionsschritte. In diesem Fall besitzen die Protonentransferschritte $\text{O}_2^*\text{-H}$ und $\text{HOO}^*\text{-H}$ die höchsten Barrieren aller drei Reaktionsmechanismen. Die Sauerstoffreduktion folgt bei Zellspannungen von 1.23 V gegenüber der RHE somit wahrscheinlich dem OO-Reaktionsmechanismus. Vergleicht man die Reaktionsschritte nach ER und LH, liegen die Reaktionsbarrieren für ER niedriger als die Reaktionsbarrieren für LH. Dies ist sowohl für niedrige Zellspannungen als auch für hohe Zellspannungen der Fall, weshalb im gesamten Potenzialbereich der Sauerstoffreduktion ER-Reaktionen begünstigt sind. Natürlich können anhand der thermodynamischen Daten nur Vermutungen aufgestellt werden. Um die Mechanismen genauer zu untersuchen, sind umfassende kinetische Analysen erforderlich.

Jacob et al. haben in [2] die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Hilfe der Theorie des Übergangszustands nach Eyring (siehe Anhang A.5 Gleichung (A-31)) berechnet. Anhand dieser konnte die Kinetik grob abgeschätzt werden. Daraus konnte nun geschlossen werden, bei welcher Zellspannung welcher Reaktionsmechanismus dominiert. In Abbildung 3-10 ist dies dargestellt. Natürlich müssen für eine umfassende kinetische Analyse noch Konzentrationen, Oberflächenbedeckungen, etc. berücksichtigt werden.

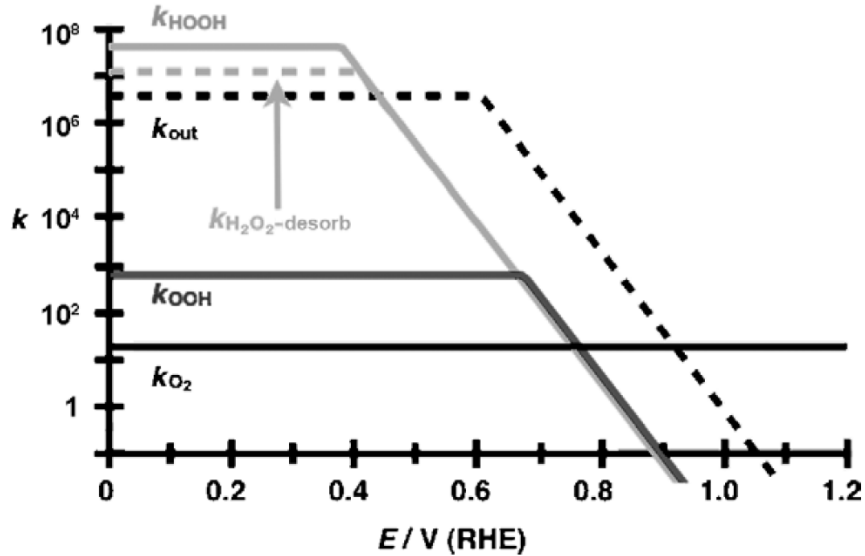


Abbildung 3-10: Potenzialabhängige Geschwindigkeitskonstanten; k_{OO} , k_{OOH} und k_{HOOH} stellen jeweils den langsamsten Schritt der drei Sauerstoffreduktionsmechanismen dar, k_{out} steht für die Geschwindigkeitskonstante der Produktion von H_2O (langsamster Reaktionsschritt auf dem Weg von Spezies HO^* zu H_2O), $k_{H_2O_2-desorb}$ ist die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante von $H_2O_2^*$; k wird nur als relative Größe angegeben, gestrichelte Linien symbolisieren Ad- oder Desorption; entnommen aus [2].

Aus Abbildung 3-10 können wir entnehmen, dass oberhalb einer Zellspannung von 0.95 V die Bildung von H_2O (entspricht Geschwindigkeitskonstante k_{out} , die in diesem Potenzialbereich durch die Bildung von H_2O^* aus HO^* bestimmt wird) so langsam abläuft, dass die Sauerstoffreduktion fast gänzlich inhibiert ist. Experimentelle Aktivitätsmessungen bei Zellspannungen > 0.9 V haben dies auch schon gezeigt [2]. Jacob et al. [2] vermuten, dass hier die Oberfläche fast vollständig mit O^* und HO^* vergiftet ist und dadurch die Sauerstoffreduktion zum Erliegen kommt. Für Potenziale zwischen 0.95 V und 0.75 V läuft die Sauerstoffreduktion überwiegend über den OO-Mechanismus (k_{OO}). Bei einem Potenzial von 0.75 V besitzen alle drei Mechanismen in etwa dieselbe Geschwindigkeitskonstante. Im Bereich zwischen 0.75 V und 0.65 V findet die Sauerstoffreduktion hauptsächlich über den OOH-Mechanismus (k_{OOH}) statt. Zwischen 0.65 V und 0 V läuft die Sauerstoffreduktion hingegen über den HOOH-Mechanismus (k_{HOOH}). Unterhalb von 0.6 V ist die Erzeugung von Wasser (k_{out}) nicht mehr durch den Reaktionsschritt HO^* zu H_2O^* bestimmt, sondern durch die Desorption H_2O^* zu H_2O . Die Produktion von Wasser ist zwischen 0.95 V und 0.43 V schneller als alle anderen Reaktionen. Unter 0.43 V wird die Sauerstoffreduktion durch die Desorption von Wasser limitiert. Im Potenzialbereich < 0.4 V lassen die Geschwindigkeitskonstanten außerdem darauf schließen, dass H_2O_2 von der Oberfläche desorbiert ($k_{H_2O_2-desorb}$).

Alle diese Aussagen wurden von Jacob et al. in [2] nur anhand der potenzialabhängigen Geschwindigkeitskonstanten getroffen. Dabei darf nicht vergessen werden, dass Konzentrationen der Bulkphase, Oberflächenbelegungen, etc. nicht berücksichtigt wurden. Dies soll später im Kapitel 5 anhand einer detaillierten kinetischen Modellierung erfolgen.

3.3 Reaktionsmechanismus nach Anderson et al.

3.3.1 Grundlegendes

Anderson et al. [4] haben einen Reaktionsmechanismus im alkalischen Medium vorgeschlagen. Dieser wurde anhand von DFT-Cluster-Rechnungen analog zur Sauerstoffreduktionsreaktion im sauren Medium entwickelt. Die DFT-Cluster-Rechnungen sind vergleichbar mit den DFT-Rechnungen in Kapitel 3.2. Der Unterschied besteht darin, dass die Cluster-Rechnungen nach Anderson et al. die wässrige Umgebung durch einen Cluster aus Wassermolekülen berücksichtigen. In Kapitel 3.2 wurde die wässrige Umgebung durch Addition eines Korrekturterms berücksichtigt. Anderson et al. unterscheiden außerdem nicht zwischen Reduktionsschritten nach ER- sowie LH-Reaktionen. Im Mechanismus finden ausschließlich Reduktionsschritte nach ER statt.

Der Reaktionsmechanismus nach Anderson et al. beschreibt eine vollständige Reduktion mit vier Elektronen. Aus einem Sauerstoffmolekül und zwei Wassermolekülen entstehen vier Hydroxid-Ionen. Außerdem bilden sich negativ geladene Oberflächenspezies. Die Reduktionsschritte sind in Abbildung 3-11, Abbildung 3-12 sowie Abbildung 3-13 dargestellt.

Sauerstoff adsorbiert zunächst auf der Oberfläche O_2^* und wird anschließend mit einem Elektron reduziert. Daraus resultiert adsorbiertes Superoxid O_2^{-*} (siehe Abbildung 3-11). Beide Spezies adsorbieren nach dem Bridge-Modell.

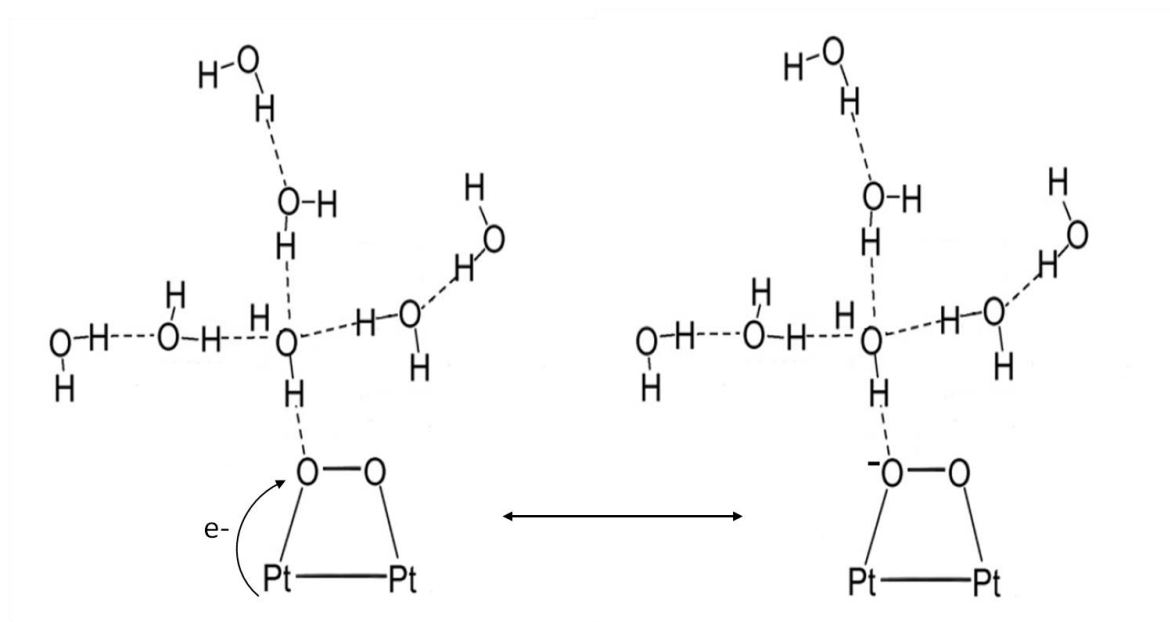


Abbildung 3-11: Cluster-Modell des ersten Reduktionsschritts (O_2^* zu O_2^{-*} nach Anderson et al. [4].

Das Superoxid dissoziiert daraufhin zu O^* und O^{-*} . Sowohl O^* als auch O^{-*} befinden sich zwischen zwei Platinplätzen. An O^{-*} wird von einem Wassermolekül ein Proton übertragen. Es entstehen dabei HO^* und HO^- . O^* wird hingegen mit einem Elektron reduziert. Gleichzeitig wird ein Proton übertragen (siehe Abbildung 3-12).

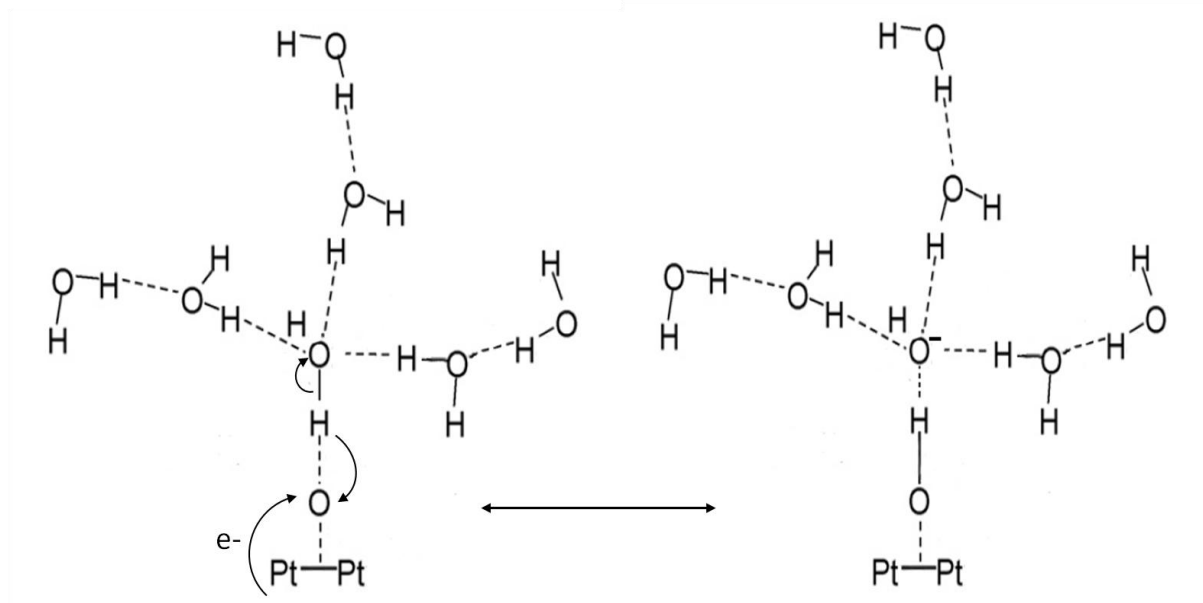


Abbildung 3-12: Cluster-Modell des zweiten Reduktionsschritts (O* zu HO*) nach Anderson et al. [4].

Im dritten Reduktionsschritt wird an HO* wiederum ein Elektron und ein Proton übertragen (siehe Abbildung 3-13). Daraus resultiert die Spezies H₂O* sowie ein Hydroxid-Ion HO⁻. Gebundenes Wasser kann anschließend desorbieren. An die freigewordenen Platinplätze kann wieder ein Sauerstoffmolekül binden und der Kreislauf der Sauerstoffreduktion beginnt von vorne.

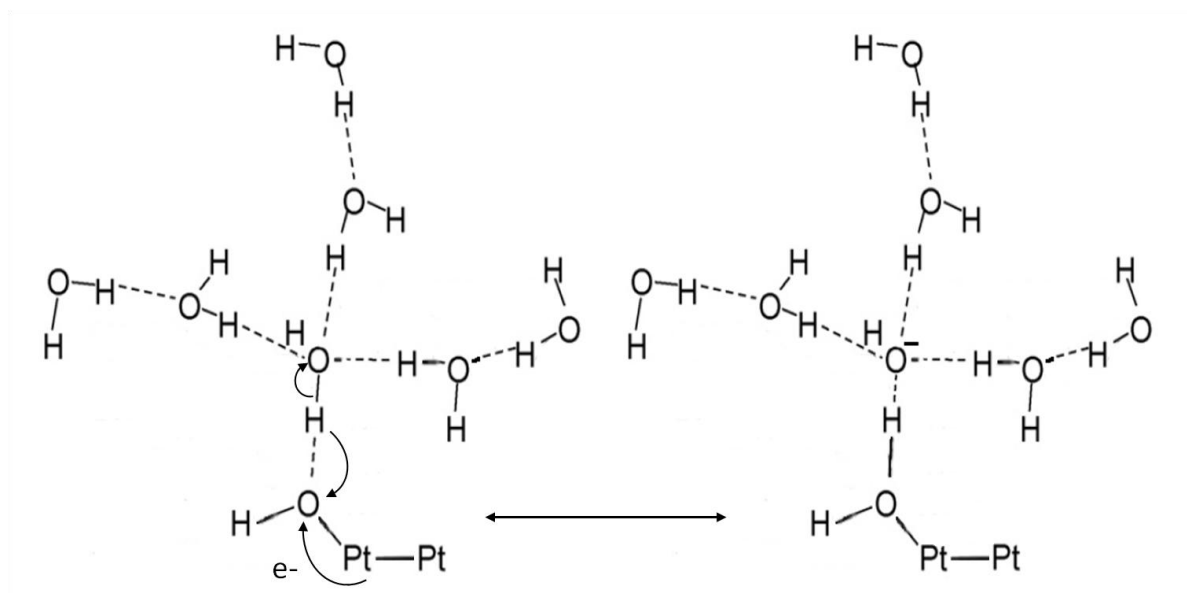


Abbildung 3-13: Cluster-Modell des dritten Reduktionsschritts (HO* zu H₂O*) nach Anderson et al. [4].

Der Reaktionsmechanismus ist vergleichbar mit dem OOH-Reaktionsmechanismus von Jacob et al. (siehe Kapitel 3.2). Nach Jacob et al. entsteht hierbei als erstes Reduktionszwischenprodukt HOO*. Dies entspricht der Spezies O₂⁻* im alkalischen Medium. HOO* dissoziiert in die Oberflächenspezies HO* sowie O*. Analog hierzu dissoziiert O₂⁻* zu O⁻* und O*. Anschließend wird an O⁻* ein Was-

serstoffteilchen übertragen. Bei beiden Reaktionsmechanismen erfolgt dann die Reduktion von HO^* und O^* zu Wasser, wobei insgesamt noch drei Elektronen übertragen werden. Im Mechanismus nach Anderson et al. dient Wasser als Protonendonator.

3.3.2 Erwartungen/Schlussfolgerungen

Nach Anderson et al. [4] besitzen die Reaktionen O_2^* zu O_2^{*-} , O^* zu HO^* sowie HO^* zu H_2O^* bei einer Zellspannung von ~ 0.9 V gegenüber der RHE ungefähr dieselben Barrieren. Diese liegen unterhalb der Barrieren, die Jacob et al. [1, 2, 3] angeben. Auch für Werte < 0.9 V weichen die Barrieren der Reaktionen kaum voneinander ab. Für Potenziale unterhalb 0.2 V sind die Barrieren gleich null. Außerdem bindet die Oberflächenspezies O_2^{*-} stärker an die Oberfläche als ungeladenes O_2^* .

4 Implementierung der Reaktionsmechanismen

Im Folgenden werden wir die in Kapitel 3.2 und 3.3 bereits beschriebenen Reaktionsmechanismen nach Jacob et al. [1, 2, 3] sowie Anderson et al. [4] nochmals genauer betrachten. Thermodynamische sowie kinetische Parameter werden hierzu aufgeführt. Anschließend ermitteln wir aus diesen die Eingangsparameter für unsere kinetischen Modellierungen. Zusätzlich ist es notwendig, Annahmen für die kinetische Modellierung zu treffen.

4.1 Reaktionsmechanismus nach Jacob et al.

In Kapitel 3.2 haben wir den Reaktionsmechanismus nach Jacob et al. schon vorgestellt. Drei Mechanismen können ablaufen. Zwischen dem OO-Mechanismus, dem OOH-Mechanismus sowie dem HOOH-Mechanismus wird dabei unterschieden. Aus diesen drei Mechanismen lassen sich die Reaktionen in Tabelle 4-1 ableiten. Außerdem haben wir in Tabelle 4-1 schon die Aktivierungsenergien $E_{\text{act}}^{\text{f}}$ und Symmetriefaktoren α , welche wir im Folgenden ermitteln werden, angegeben.

Kapitel 4.1 basiert nun auf den DFT-Rechnungen von Jacob et al. [1, 2, 3]. In Tabelle 4-2 sind die Energien, die Jacob et al. mittels DFT-Rechnungen erhalten haben, aufgelistet. Angegeben sind die Adsorptionsenergien aller Oberflächenspezies. Außerdem sind die Energien der Atombindungen freier Moleküle und die Dissoziationsenergien adsorbierter Moleküle angegeben. Unterschieden wird zwischen den Energien unter einer idealen Gasphase ΔE_{gas} , den Energien in wässriger Lösung ΔE_{solv} sowie den Energien in Wasser einschließlich der thermischen Korrektur für 298 K $\Delta G_{\text{solv}}^{298}$. Hieraus können die Gibbschen Enthalpien aller Oberflächenspezies sowie die Aktivierungsenergien der Reaktionen bestimmt werden.

Den Nullpunkt bzw. den Bezugspunkt der Energien stellen bei Jacob et al. die Gasphasenspezies Sauerstoff und Wasserstoff dar ($G_{\text{J},\text{O}_2} = 0 \text{ eV}$, $G_{\text{J},\text{H}_2} = 0 \text{ eV}$). Als Bezugselektrode wird die RHE verwendet. Zur Berechnung der Standard-Gibbsenthalpien (298 K) der Oberflächenspezies in Wasser müssen zunächst die Standard-Gibbsenthalpien der ungebundenen Spezies bestimmt werden. Die Enthalpien von atomarem Wasserstoff und atomarem Sauerstoff folgen aus den Bindungsenergien von H-H und O-O in Tabelle 4-2 sowie aus der Definition des Nullpunkts. Die Standard-Gibbsenthalpie von atomarem Wasserstoff in Wasser ergibt sich daraus zu 2.11 eV. Für atomaren Sauerstoff folgt 2.53 eV. Da jede Spezies aus Sauerstoff und Wasserstoff besteht, können mit den Atom-Atom-Bindungsenergien der ungebundenen Spezies und den Enthalpien für atomaren Wasserstoff sowie atomaren Sauerstoff nun alle Standard-Gibbsenthalpien in der Wasserphase bestimmt werden. Mit diesen Werten lassen sich dann die Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies berechnen, indem die Bindungsenergien berücksichtigt werden.

Hier wird zwischen verschiedenen Möglichkeiten der Adsorption unterschieden (siehe Tabelle 4-2 und Abbildung 4-1). Sauerstoff kann z.B. auf drei unterschiedliche Arten an der Platinelektrode binden (bridge, fcc und tilted). Bevorzugt wird der Adsorptionszustand mit der geringsten Energie, also mit der größten Bindungsenergie zur Oberfläche. Die Energien variieren dabei, je nachdem ob Solvatationseffekte oder thermische Effekte berücksichtigt werden, stark.

Tabelle 4-1: Reaktionsgleichungen der Sauerstoffreduktion nach Jacob et al. [1, 2, 3] aller drei Mechanismen (OO (1), OOH (2) und HOOH (3)); Aktivierungsenergien und Symmetriefaktoren berechnet nach Werten von Jacob et al. [1, 2].

Nr.	Reaktionsgleichung	Typ der Reaktion	Mechanismus	E_{act}^f [kJ·mol ⁻¹]	α [-]
1.	$\text{O}_2 + * \rightleftharpoons \text{O}_2^*$	Adsorption	(1), (2) und (3)	0.00	-
2.	$\text{H}^+ + \text{e}^- + * \rightleftharpoons \text{H}^*$	Reduktion (ER)	(1), (2) und (3)	19.20	0.50
3.	$\text{O}_2^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^*$	Reduktion (ER)	(2) und (3)	15.47	0.69
4.	$\text{HO}_2^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2^*$	Reduktion (ER)	(3)	15.31	0.70
5.	$\text{O}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}^*$	Reduktion (ER)	(1) und (2)	19.91	0.46
6.	$\text{HO}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$	Reduktion (ER)	(1), (2) und (3)	18.01	0.56
7.	$\text{O}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}_2^*$	„Reduktion“ (LH)	(2) und (3)	107.10	-
8.	$\text{HO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2^*$	„Reduktion“ (LH)	(3)	142.80	-
9.	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}^*$	„Reduktion“ (LH)	(1) und (2)	117.23	-
10.	$\text{HO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$	„Reduktion“ (LH)	(1), (2) und (3)	124.47	-
11.	$\text{O}_2^* \rightleftharpoons 2 \text{O}^*$	Dissoziation	(1)	65.61	-
12.	$\text{HO}_2^* \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{HO}^*$	Dissoziation	(2)	56.93	-
13.	$\text{H}_2\text{O}_2^* \rightleftharpoons 2 \text{HO}^*$	Dissoziation	(3)	29.91	-
14.	$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$	Desorption	(1), (2) und (3)	36.19	-
15.	$\text{H}_2\text{O}_2^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + *$	Desorption	(3)	107.89	-

Insgesamt unterscheiden Jacob et al. zwischen sieben verschiedenen Adsorptionsmöglichkeiten. Einatomiger Sauerstoff kann analog zur fcc-Bindung adsorbieren. H^* bildet entweder eine on-top-Bindung oder eine bridge-Bindung zur Oberfläche, wobei unter einer idealen Gasphase die on-top-Bindung bevorzugt wird.

Tabelle 4-2: Adsorptionsenergien, Atom-Atom-Bindungsenergien ungebundener Moleküle und Dissoziationsenergien adsorbierter Moleküle [eV]; aus DFT-Rechnungen an Pt(111) von Jacob et al. [1].

System	Adsorption	ΔE_{gas}	ΔE_{solv}	$\Delta G_{\text{solv}}^{298}$	Bond strength	ΔE_{gas}	ΔE_{solv}	$\Delta G_{\text{solv}}^{298}$
H atom	-	-	-	-		-	-	-
O atom	-	-	-	-		-	-	-
H ₂	-	-	-	-	H-H	4.84	4.81	4.22
O ₂	-	-	-	-	O-O	4.95	5.46	5.05
HO	-	-	-	-	H-O	4.57	4.83	4.31
HO ₂	-	-	-	-	H-OO	2.79	2.69	2.12
					HO-O	3.17	3.31	2.86
H ₂ O ₂	-	-	-	-	HOO-H	3.83	4.00	3.44
					HO-HO	2.43	2.48	1.99
H ₂ O	-	-	-	-	HO-H	5.24	5.42	4.57
H*	on-top	2.73	3.09	2.67	-	-	-	-
	bridge	2.63	3.43	3.07	-	-	-	-
O*	fcc	3.24	4.40	3.86	-	-	-	-
	hcp	3.03	-	-	-	-	-	-
O ₂ *	bridge	0.49	1.31	0.62	O*-O*	1.34	0.81	0.90
	fcc	0.31	1.64	0.96	O*-O*	1.03	1.11	1.19
	tilted	0.06	0.85	0.17	O*-O*	0.22	-0.11	-0.11
HO*	on-top	2.06	3.03	2.42	H*-O*	1.90	0.98	0.99
HO ₂ *	no-ring	1.03	2.18	1.39	H*-OO*	0.64	0.52	0.57
	ring	0.75	2.07	1.18	HO*-O*	0.74	0.55	0.59
					H*-OO*	0.36	0.71	0.71
H ₂ O ₂ *	bridge	0.41	1.36	0.34	HOO*-H*	0.94	0.78	0.78
					HO*-HO*	0.46	0.32	0.31
H ₂ O*	on-top	0.60	0.83	0.38	HO*-H*	1.29	0.70	0.73

Für unsere Simulationen (siehe Kapitel 5) haben wir angenommen, dass die Anzahl der belegten Platinplätze/atome durch eine Oberflächenspezies nicht nur durch die in Tabelle 4-2 aufgeführten wahrscheinlichsten Bindungstypen festgelegt ist. Der Grund hierfür sind die Unterschiede in der Betrachtungsweise der Oberfläche. Zur Bestimmung der wahrscheinlichsten Bindungstypen lösen Jacob et al. [1] einzelne Teilchen auf der Oberfläche detailliert auf. Wechselwirkungen mit anderen Teilchen werden nicht betrachtet. Wir müssen aber auch die Größe der Atome bzw. Moleküle berücksichtigen, da diese für unsere Beschreibung der Oberfläche („mean-field“ Theorie) eine wichtige Rolle spielt. In der „mean-field“ Theorie werden keine einzelnen Teilchen betrachtet, sondern nur die mittlere Teilchendichte. Wie viele Platinplätze eine Spezies nun belegt, sollte daher auch von der Größe der Oberflä-

chenspezies abhängen. Adsorbierter molekularer Sauerstoff oder adsorbiertes Wasserstoffperoxid nehmen eine größere Fläche auf der Oberfläche ein als z.B. adsorbierter atomarer Wasserstoff.

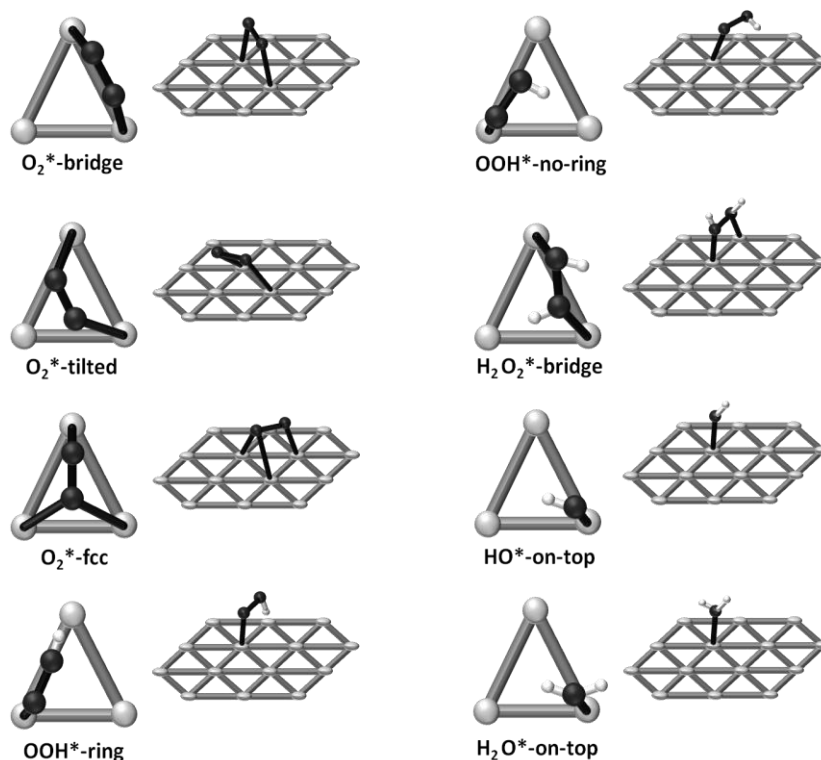


Abbildung 4-1: Darstellung der Adsorptionsmöglichkeiten nach Jacob et al. an Pt(111) aus der Vogelperspektive sowie in der Seitenansicht [1].

Werden nun sowohl die wahrscheinlichsten Bindungsmöglichkeiten auf der Platinoberfläche sowie die Atom- bzw. Molekülgrößen der gebundenen Spezies berücksichtigt, ergibt sich die Anzahl belegter Platinplätze für die Oberflächenspezies wie in Tabelle 4-3 dargestellt.

Tabelle 4-3: Anzahl belegter Platinplätze der Oberflächenspezies nach Jacob et al. [1] (thermische und Solvatationseffekte berücksichtigt) sowie Festlegung für unsere kinetische Modellierung unter Berücksichtigung der Molekül- bzw. Atomgröße.

<i>Spezies</i>	<i>Pt-Plätze nach Jacob et al.</i>	<i>Pt-Plätze für Berechnung</i>
H*	2	1
O*	3	1
O ₂ *	3	2
HO ₂ *	1	2
H ₂ O ₂ *	2	2
HO*	1	1
H ₂ O*	1	1

In [2] sind die Standard-Gibbsenthalpien für O_2^* , O^* , HO^* , HO_2^* , $H_2O_2^*$ und H_2O^* mit -1.35 eV, -1.53 eV, -2.27 eV, -1.77 eV, -2.03 eV sowie -2.67 eV gegeben. H^* folgt mit der Adsorptionsenergie aus Tabelle 4-2 zu -0.96 eV. Als Nullpunkt haben wir die Oberflächenspezies * , also unbesetztes Platin, gewählt. Die gesamte Sauerstoffreduktion ist für ein Zellpotenzial von 0 V um 4.57 eV exotherm. Die Gleichgewichtsspannung beträgt somit nur 1.14 V. Die experimentelle Thermodynamik legt aber einen Wert von 1.23 V fest. Dieser Fehler (0.09 V) ist auf die Berechnung des Sauerstoffmoleküls mittels DFT zurückzuführen. Sauerstoff besitzt in der Gasphase eine spezielle Elektronenkonfiguration, welche die DFT nur unzureichend beschreiben kann. Den Fehler haben wir deshalb in der Gibbsenthalpie der Oberflächenspezies O_2^* berücksichtigt. Dadurch werden alle Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies hin zu negativeren Werten verschoben. Wird zusätzlich noch der Bezugspunkt verschoben (vom Nullpunkt bei Wasserstoff und Sauerstoff in der Gasphase zu -0.63 eV für Sauerstoff und -0.40 eV für Wasserstoff, berechnet aus Entropien in [33]), ergeben sich die in Tabelle 4-4 aufgeführten Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies. Thermodynamische Daten für Spezies in der Wasserphase haben wir ebenfalls aus [33] entnommen (0 eV für H^+ und -3.18 eV für H_2O).

Abhängig vom Typ der Reaktion müssen zur Berechnung der Aktivierungsenergien aus Tabelle 4-2 ($U = 0$ V) entweder die Adsorptionsenergien oder die Dissoziationsenergien eines adsorbierten Moleküls verwendet werden. Für Adsorptionsreaktionen muss nach Jacob et al. keine Barriere überwunden werden. Für Desorptionsreaktionen ist die Aktivierungsenergie der Reaktion gleich der Bindungsenergie der Spezies mit der Oberfläche. Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktionen werden in Tabelle 4-1 durch die Reaktionsgleichungen 1, 14 und 15 beschrieben. Handelt es sich bei der Reaktion hingegen um einen Protonentransfer (Tabelle 4-1; Reaktionen 2-6) liegt die Aktivierungsenergie bei 0.3 eV [1]. Für Dissoziationsreaktionen bzw. Reaktionen nach LH (Tabelle 4-1; Reaktionen 7-13) werden die Aktivierungsenergien mit den in Tabelle 4-2 gegebenen sowie den in [2] aufgeführten Atom-Atom-Dissoziationsenergien innerhalb eines adsorbierten Moleküls ermittelt. Die Aktivierungsenergien, die wir letztendlich aus den gegebenen Werten berechnet haben, sind in Tabelle 4-1 aufgelistet.

Ändert sich während der Reaktion das Zellpotenzial, verändert dies auch die potenzialabhängige Reaktionsbarriere $G^f(\Delta\phi)$ aller elektrochemischen Reaktionen. Die potenzialabhängigen Reaktionsbarrieren der Sauerstoffreduktionschritte nach ER (Tabelle 4-1; Reaktionen 3-6) steigen von 0.3 eV bei einem Zellpotenzial von 0 V auf 1.15 eV (Reaktion 3), 1.16 eV (Reaktion 4), 0.87 eV (Reaktion 5) bzw. 0.99 eV (Reaktion 6) bei einem Zellpotenzial von 1.23 V [2]. In Gleichung (2-16) beschreibt der Symmetriefaktor α wie stark die potenzialabhängige Reaktionsbarriere $G^f(\Delta\phi)$ mit dem Zellpotenzial $\Delta\phi$ ansteigt. Es gilt der Zusammenhang:

$$G^f(\Delta\phi_1) = G^f(\Delta\phi_0) + \alpha z F (\Delta\phi_1 - \Delta\phi_0). \quad (4-1)$$

Für $\Delta\phi_0 = 0$ V folgt:

$$G^f(\Delta\phi_1) = E_{\text{act}}^f + \alpha z F \Delta\phi_1. \quad (4-2)$$

Hieraus können wir die Symmetriefaktoren der ER-Reaktionen ermitteln. Für den Protonenübergang an die Elektrodenoberfläche (Reaktion 2 in Tabelle 4-1) haben Jacob et al. keine Angaben bezüglich der Potenzialabhängigkeit der Reaktionsbarriere gemacht. Hier nehmen wir einen Symmetriefaktor von 0.5 an.

Da wir wie zuvor beschrieben einen anderen Nullpunkt als Jacob et al. [1, 2] verwenden, muss noch eine Differenz von 0.2 eV für alle potenzialabhängigen Aktivierungsenergien berücksichtigt werden.

Zusammengefasst ergeben sich für unsere kinetische Modellierung der Elementarreaktionen die Standard-Gibbsenthalpien g^* in Tabelle 4-4. Die Aktivierungsenergien E_{act}^f sowie die Symmetriefaktoren α sind in Tabelle 4-1 angegeben.

Tabelle 4-4: Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies berechnet nach Werten von Jacob et al. [1, 2].

Spezies	g^* [kJ·mol ⁻¹]
*	0.00
H*	-112.11
O*	-194.38
O ₂ *	-223.77
HO ₂ *	-283.78
H ₂ O ₂ *	-328.35
HO*	-284.78
H ₂ O*	-342.86

Zur Berechnung des präexponentiellen Faktors der Vorwärtsreaktionskonstante k_f wurde die Theorie des Übergangszustands nach Eyring herangezogen (näheres hierzu siehe Anhang A.5). Die Vorwärtsreaktionskonstante wird dabei mit:

$$k_f = \frac{k_B T}{h_p} \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}^f}{RT}\right) \quad (4-3)$$

berechnet. k_B beschreibt die Boltzmannkonstante und h_p das Plancksche Wirkungsquantum. Vergleicht man Gleichung (2-17) mit Gleichung (4-3) folgt für den Temperaturexponenten $\beta=1$ und für den präexponentiellen Faktors der Vorwärtsreaktion:

$$k_0^f = \frac{k_B}{h_p} = 2.084 \cdot 10^{10} \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (4-4)$$

4.2 Verschiedene Elektrodenmaterialien nach Nørskov et al.

Nørskov et al. haben in [6] Bindungsenergien der Oberflächenspezies O* sowie HO* auf unterschiedlichen Übergangsmetallen unter einer idealen Gasphase angegeben. Diese sind in Tabelle 4-5 aufgelistet. Alle Werte wurden mittels DFT (näheres hierzu siehe Kapitel 3.2) berechnet. Nørskov et al. geben nicht explizit die Bindungsenergien an, sondern definieren ΔE_{HO} und ΔE_O als Reaktionswärmen der Reaktionsgleichungen (4-5) und (4-6).





Mit dem Reaktionsmechanismus von Jacob et al. (siehe Kapitel 3.2 sowie 4.1) und den in Tabelle 4-5 gegebenen Daten werden wir in Kapitel 5 qualitativ den Einfluss verschiedener Elektroden- bzw. Katalysatormaterialien untersuchen. Dazu müssen aber zuerst die thermodynamischen Daten aller Oberflächenspezies bestimmt werden.

Gasförmiges Wasser bildet den Nullpunkt ($G_{\text{N},\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ eV}$). Dadurch liegt die Energie von $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$ ($\frac{1}{2} G_{\text{N},\text{O}_2} + G_{\text{N},\text{H}_2}$) bei 2.46 eV (Vergleich zu Jacob et al. [1, 2]: $\frac{1}{2} G_{\text{I},\text{O}_2} + G_{\text{I},\text{H}_2} = 0 \text{ eV}$). Um die Energien aus Tabelle 4-5 auf den Bezugspunkt von Jacob et al. umzurechnen, mussten also zunächst 2.46 eV abgezogen werden.

Tabelle 4-5: Reaktionswärmen ΔE_{HO} der Reaktionsgleichung (4-5) und ΔE_{O} der Reaktionsgleichung (4-6) für verschiedene Übergangsmetalle nach Nørskov et al. [6]; Bedeckung der Oberfläche beträgt ein Viertel.

Metall	ΔE_{HO} [eV]	ΔE_{O} [eV]
Ag	0.72	2.12
Au	1.49	2.75
Co	-0.08	-0.22
Cu	0.37	1.20
Fe	-0.88	-0.90
Ir	0.63	1.00
Mo	-0.61	-1.62
Ni	0.13	0.34
Pd	0.92	1.53
Pt	1.05	1.57
Rh	0.34	0.44
Ru	-0.01	-0.05
W	-0.80	-2.06

Außerdem gelten alle Reaktionswärmen aus Tabelle 4-5 für eine Oberflächenbedeckung von einem Viertel HO^* [6]. Zur Berechnung der Standard-Gibbsenthalpien haben wir deshalb nur für HO^* die Bedeckungskorrektur der Bindungsenergien (0.31 eV) berücksichtigt (näheres zur Oberflächenbedeckungsabhängigkeit der Gibbsenthalpien in Kapitel 4.4).

Nachdem wir nun die Energien von adsorbiertem O^* und HO^* unter einer idealen Gasphase auf den Bezugspunkt von Jacob et al. umgerechnet und die Energie von HO^* mit Hilfe der Oberflächenbedeckungsabhängigkeit korrigiert haben, müssen die Energien der Oberflächenspezies HO_2^* , H_2O_2^* , H_2O^* sowie O_2^* ermittelt werden. Die Energie von O_2^* haben wir mit Hilfe der Reaktionswärme von Reaktionsgleichung 11 (Tabelle 4-1, Reaktionswärme unter einer idealen Gasphase nach Jacob et al. [2]) sowie der Energie von adsorbiertem O^* (nach Nørskov et al. [6])

berechnet. Zur Bestimmung der Energien von HO_2^* , H_2O_2^* und H_2O^* werden die Verhältnisse der Reaktionswärmen der Protonentransferreaktionen unter einer idealen Gasphase nach Jacob et al. verwendet (Verhältnisse (2)/(1), (3)/(1) sowie (4)/(1) aus den Reaktionswärmen von $\text{O}^* \rightarrow \text{HO}^*$ (1), $\text{HO}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}^*$ (2), $\text{O}_2^* \rightarrow \text{HO}_2^*$ (3) und $\text{HO}_2^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^*$ (4)). Mit der Energiedifferenz von $\text{O}^* \rightarrow \text{HO}^*$ (1) nach Nørskov et al. (Energiedifferenz für Platin unter einer idealen Gasphase: $-1.72 \text{ eV} - (-0.89 \text{ eV}) = -0.83 \text{ eV}$) können nun die Reaktionswärmen aller Protonentransferreaktionen aller gegebenen Metalloberflächen bestimmt werden. Hieraus können wir dann die Energien von HO_2^* , H_2O_2^* , H_2O^* unter einer idealen Gasphase berechnen.

Thermische Effekte sowie Solvatisierungseffekte sind also bisher noch nicht enthalten. Diese werden von Nørskov et al. mit Korrekturen aus DFT-Rechnungen berücksichtigt. Aus der Literatur wurden hierzu Werte für O^* und HO^* an Cu(111) entnommen. Wir berücksichtigen thermische Effekte und Solvatisierungseffekte hingegen mit den Korrekturen von Jacob et al. [2]. Für die Berechnung der thermodynamischen Daten zur elementarkinetischen Modellierung haben wir viele Annahmen analog zum Reaktionsmechanismus von Jacob et al. getroffen. Deshalb bilden die thermischen Korrekturen und Solvatisierungseffekte von Jacob et al. für unsere Berechnungen eine bessere Basis. Um aus den Energien unter einer idealen Gasphase die Standard-Gibbsenthalpien zu erhalten, müssen wir also noch thermische Effekte sowie Solvatisierungseffekte nach Jacob et al. berücksichtigen (Korrekturen: $\text{O}^* -0.77 \text{ eV}$, $\text{HO}^* -0.53 \text{ eV}$, $\text{HO}_2^* -0.37 \text{ eV}$, $\text{H}_2\text{O}_2^* 0.16 \text{ eV}$, $\text{H}_2\text{O}^* 0.43 \text{ eV}$, $\text{O}_2^* -1.04 \text{ eV}$).

Außerdem liegt der Bezugspunkt der berechneten Energien für gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoff bei null. Der Bezugspunkt ist also derselbe wie in den Veröffentlichungen von Jacob et al.. Dieser muss deshalb noch um die Standard-Gibbsenthalpien für Sauerstoff und Wasserstoff korrigiert werden (-0.63 eV für Sauerstoff und -0.40 eV für Wasserstoff aus Entropien in [33]). Des Weiteren müssen wir den Fehler (0.09 eV), der bei der DFT-Berechnung der Energie des Sauerstoffmoleküls in der Gasphase entsteht, berücksichtigen.

Die Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies, welche wir ermittelt haben, sind in Tabelle 4-6 aufgelistet. Aufgrund mangelnder Angaben haben wir für die kinetische Modellierung die Aktivierungsenergien und die Symmetriefaktoren nach Jacob et al. verwendet (siehe Tabelle 4-1). Die Standard-Gibbsenthalpie von H^* wird ebenfalls von Jacob et al. entnommen und auf -112.11 kJ/mol gesetzt. Für das Metall * ist die Gibbsenthalpie gleich null gesetzt. Nach unseren Berechnungen unterscheiden sich die Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies H_2O^* um bis zu 200 kJ/mol für verschiedene Übergangsmetalle. Michaelides et al. haben in [34] die Adsorption von Wasser an Übergangsmetallen mit DFT-Rechnungen untersucht. Hier unterscheiden sich die Adsorptionsenergien von Wasser an Rh(111), Pd(111), Pt(111), Cu(111), Ag(111) und Au(111) hingegen nur um etwa 28 kJ/mol . Deswegen haben wir die Annahme getroffen, dass die Standard-Gibbsenthalpien von H_2O^* für alle Übergangsmetalle gleich sind und die Standard-Gibbsenthalpie, die wir für die Oberflächenspezies H_2O^* an Platin ermittelt haben (-323.87 kJ/mol), für alle Metalle festgelegt.

Vergleicht man nun die Gibbsenthalpien an Platin in Tabelle 4-4 (nach Jacob et al.) mit den Enthalpien an Platin in Tabelle 4-6 (nach Nørskov et al.) liegen die Werte nahe beieinander. Die Energien weichen um höchstens 27 kJ/mol für die Spezies O_2^* ($g_{\text{N},\text{O}_2^*}^* = -250.27 \text{ kJ/mol}$ und $g_{\text{J},\text{O}_2^*}^* = -223.77 \text{ kJ/mol}$) voneinander ab.

Tabelle 4-6: Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies für verschiedene Übergangsmetalle; berechnet nach Werten von Nørskov et al. [6] sowie den Trends von Jacob et al. [1, 2].

<i>Metall</i>	$\mathcal{G}_{O^*}^*$ [kJ·mol ⁻¹]	$\mathcal{G}_{HO^*}^*$ [kJ·mol ⁻¹]	$\mathcal{G}_{HO_2^*}^*$ [kJ·mol ⁻¹]	$\mathcal{G}_{H_2O_2^*}^*$ [kJ·mol ⁻¹]	$\mathcal{G}_{H_2O^*}^*$ [kJ·mol ⁻¹]	$\mathcal{G}_{O_2^*}^*$ [kJ·mol ⁻¹]
Ag	-154.56	-316.93	-284.48	-387.27	-323.87	-144.14
Au	-93.78	-242.64	-147.73	-239.52	-323.87	-22.57
Co	-380.34	-394.12	-569.06	-550.83	-323.87	-595.69
Cu	-243.33	-350.70	-400.21	-458.21	-323.87	-321.67
Fe	-445.95	-471.31	-713.29	-704.49	-323.87	-726.91
Ir	-262.63	-325.62	-388.93	-410.78	-323.87	-360.27
Mo	-515.42	-445.26	-744.89	-658.30	-323.87	-865.85
Ni	-326.31	-373.86	-498.94	-508.22	-323.87	-487.63
Pd	-211.49	-297.64	-312.68	-353.39	-323.87	-257.99
Pt	-207.63	-285.09	-295.20	-328.84	-323.87	-250.27
Rh	-316.66	-353.60	-467.72	-468.35	-323.87	-468.33
Ru	-363.94	-387.37	-547.10	-536.73	-323.87	-562.88
W	-557.87	-463.59	-802.69	-696.46	-323.87	-950.75

4.3 Reaktionsmechanismus nach Anderson et al.

Der Reaktionsmechanismus nach Anderson et al. [4] gilt für die Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium an Platin. In Kapitel 3.3 haben wir den Mechanismus schon vorgestellt. Die Reaktionen sowie die Aktivierungsenergien und Symmetriefaktoren sind in Tabelle 4-7 zusammengefasst. Zusätzlich haben wir noch die Dissoziationsreaktion von adsorbiertem Sauerstoff zu $2O^*$ eingefügt (siehe Reaktionsgleichung 6 in Tabelle 4-7).

Für die Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies * , O_2^* , O^* , HO^* sowie H_2O^* haben wir unsere in Tabelle 4-4 ermittelten Werte verwendet. Dies ist zulässig, da Jacob et al. [2] ihre Ergebnisse auch mit experimentellen Untersuchungen unter alkalischen Bedingungen vergleichen. Zur Bestimmung der Gibbsenthalpie von $O_2^{* -}$ haben wir die Reaktionswärme, die Anderson et al. in [4] für die Reaktion 2 in Tabelle 4-7 angeben, benutzt. Gegenüber der SHE werden 0.29 eV freigesetzt. Damit haben wir die Standard-Gibbsenthalpie von $O_2^{* -}$ zu -251.75 kJ/mol berechnet. Außerdem haben wir angenommen, dass die Reaktionswärmen von Reaktion 5 und 6 in Tabelle 4-7 gleich sind. Mit der Reaktionswärme von Reaktion 6 konnten wir die Standard-Gibbsenthalpie von $O^{* -}$ zu -222.36 kJ/mol ermitteln.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien der Ladungstransferreaktionen sowie der Symmetriefaktoren haben wir Angaben aus [4] verwendet. In Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8 haben wir alle Energien sowie die Symmetriefaktoren der Reaktionen, die wir mit diesen Daten ermittelt haben, zusammengefasst.

Tabelle 4-7: Reaktionsgleichungen der Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium nach Anderson et al. [4]; die Dissoziationsreaktion 6 wurde hinzugefügt; Aktivierungsenergien und Symmetriefaktoren berechnet nach Werten von Anderson et al. [4] sowie Jacob et al. [1, 2].

Nr.	Reaktionsgleichung	Typ der Reaktion	E_{act}^f [kJ·mol ⁻¹]	α [-]
1.	$\text{O}_2 + * \rightleftharpoons \text{O}_2^*$	Adsorption	0.00	-
2.	$\text{O}_2^* + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^{*-}$	Reduktion	24.20	0.59
3.	$\text{O}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}^* + \text{HO}^-$	Reduktion	20.34	0.63
4.	$\text{HO}^* + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + \text{HO}^-$	Reduktion	26.16	0.70
5.	$\text{O}_2^{*-} \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{O}^{*-}$	Dissoziation	9.65	-
6.	$\text{O}_2^* \rightleftharpoons 2 \text{O}^*$	Dissoziation	65.61	-
7.	$\text{O}^{*-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^* + \text{HO}^-$	H-Transfer	28.95	-
8.	$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + *$	Desorption	36.19	-

Tabelle 4-8: Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies berechnet nach Werten von Anderson et al. [4] sowie Jacob et al. [1, 2].

Spezies	g^* [kJ·mol ⁻¹]
*	0.00
O^*	-194.38
O^{*-}	-222.36
O_2^*	-223.77
O_2^{*-}	-251.75
HO^*	-284.78
H_2O^*	-342.86

Für ein Potenzial von 0.113 V (gegenüber der SHE, pH-Wert von 13; entspricht 0.88 V gegenüber der RHE) wird für Reaktion 2 (Tabelle 4-7) in [4] eine Aktivierungsenergie von 0.42 eV angegeben. Für ein Potenzial von -0.6 V gegenüber der SHE beträgt die Aktivierungsenergie nach Anderson et al. [4] 0 eV. Aus diesen beiden Werten haben wir einen Symmetriefaktor von 0.59 ermittelt. Mit der Aktivierungsenergie von 0.08 eV bei -0.29 V gegenüber der SHE [4] konnten wir nun die Aktivierungsenergie bei 0 V gegenüber der SHE bestimmen. Diese beträgt 24.20 kJ/mol. Analog haben wir die Symmetriefaktoren und Aktivierungsenergien der Reaktionen 3 und 4 (Tabelle 4-7) berechnet. Die Aktivierungsenergie von Reaktion 3 beträgt 20.34 kJ/mol, der Symmetriefaktor 0.63. Für Reaktion 4 haben wir eine Aktivierungsenergie von 26.16 kJ/mol und einen Symmetriefaktor von 0.70 ermittelt. Außer-

dem ist in [4] die Aktivierungsenergie von Reaktion 5 mit 9.65 kJ/mol im gesamten Potenzialbereich angegeben. Für Reaktion 7 haben Anderson et al. [4] eine Reaktionsbarriere von 28.95 kJ/mol aufgeführt. Alle noch fehlenden Aktivierungsenergien sowie die präexponentiellen Faktoren haben wir auf die Werte aus Kapitel 4.1 gesetzt.

Die Anzahl der Platinplätze, die die Oberflächenspezies nach Anderson et al. [4] belegen, ist in Tabelle 4-9 aufgeführt. Analog zu Tabelle 4-3 in Kapitel 4.1 haben wir die Anzahl der Platinplätze für unsere elementarkinetische Modellierung gewählt. Für die Oberflächenspezies O^{-*} sind in [4] keine Angaben gegeben.

Tabelle 4-9: Anzahl belegter Platinplätze der Oberflächenspezies nach Anderson et al. [4] (Solvationseffekte berücksichtigt) sowie Festlegung für unsere kinetische Modellierung unter Berücksichtigung der Molekül- bzw. Atomgröße.

<i>Spezies</i>	<i>Pt-Plätze nach Anderson et al.</i>	<i>Pt-Plätze für Be- rechnung</i>
O^*	2	1
O^{-*}	-	1
O_2^*	2	2
O_2^{-*}	2	2
HO^*	2	1
H_2O^*	2	1

4.4 Bedeckungsabhängigkeit der Standard-Gibbsenthalpien

Für geringe Oberflächenbedeckungen können Spezies in der Bulkphase meist ungehindert adsorbieren. In diesem Zustand ist die Wahrscheinlichkeit auf einen freien Oberflächenplatz zu treffen hoch und es treten kaum Wechselwirkungen mit benachbarten Oberflächenspezies auf. Das Energieminimum der Oberflächenspezies kann mit den zuvor berechneten Gibbsenthalpien beschrieben werden. Ein geringer Oberflächenbedeckungsgrad ist meist aber unwahrscheinlich. Im Fall der Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium wird vermutet, dass der erste Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ($\text{O}_2^* + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^{-*}$) [35]. Sauerstoff sammelt sich in diesem Fall auf der Oberfläche an und das Energieminimum der Oberflächenspezies verschiebt sich.

Légaré hat in [5] die Sauerstoffbindungsenergie in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung anhand von DFT-Rechnungen ermittelt. In Abbildung 4-2 werden die von Légaré gegebenen Bindungsenergien an Pt(111) (1.03 eV, 0.73 eV, 0.65 eV sowie 0.03 eV für O-Bedeckungen von 0.25, 0.5, 0.75 sowie 1; O-Bedeckung von 1 beschreibt komplette Bedeckung der Oberfläche) dargestellt und durch eine Gerade angenähert. Die Abnahme der Bindungsenergie mit steigender Oberflächenbedeckung wird durch die Steigung der Gerade beschrieben ($\frac{dE}{d\theta} \approx -1.23$ eV). Die Bindungsenergien liegen verglichen mit experimentellen Werten aus der Literatur für verschiedene Bedeckungen um etwa 0.15 eV höher [5]. Für

die Abschätzung thermodynamischer Parameter zur Modellierung von Oberflächenreaktionen ist dieser Fehler aber zulässig.

Miller et al. [36] haben anhand von DFT-Rechnungen ebenfalls festgestellt, dass die O-Bindungsenergie in Abhängigkeit der Sauerstoffbedeckung einem linearen Verlauf folgt. Untersucht wurden verschiedene Oberflächen (Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag sowie Au(111)). Für Pt ist die Steigung der Geraden $\frac{dE}{d\theta} \approx -1.3$ eV, was mit dem Wert von Légaré gut übereinstimmt. Interessant ist außerdem, dass nach Miller et al. die Steigungen der Metalle Rh, Ir, Pd, Pt, und Au fast gleich sind. Für Cu und Ag nehmen die Bindungsenergien mit zunehmender Bedeckung stärker ab.

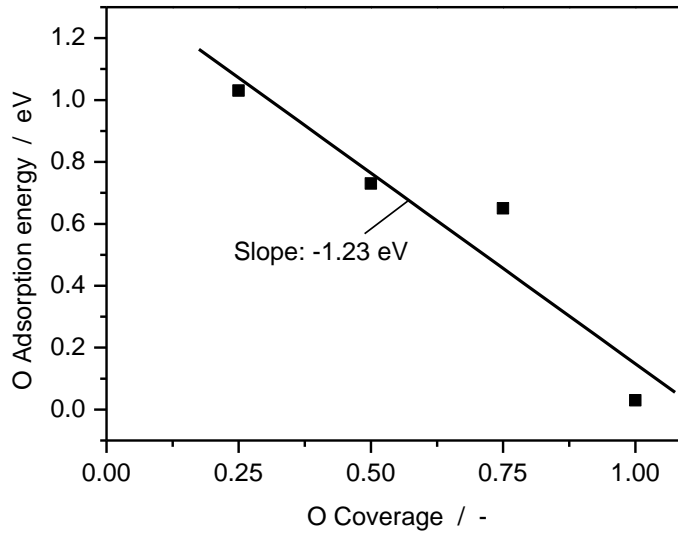


Abbildung 4-2: O Bindungsenergie über der O Bedeckung an Pt(111) nach Légaré [5] anhand von DFT-Rechnungen; Gerade wurde durch lineares Fitten erzeugt.

Im Folgenden wollen wir den linearen Verlauf in Abbildung 4-2 mit „Nächste-Nachbarn“ Wechselwirkungen erklären. Zunächst betrachten wir nur eine Oberflächenspezies. Ist die Oberfläche eines hexagonalen Gitters vollbesetzt und Teilchen 1 an einem Platinatom gebunden, sind um Teilchen 1 sechs weitere Teilchen (Teilchen 2, Teilchen 3, usw.) angeordnet. Es treten also sechs Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen auf (Teilchen 1 wechselwirkt mit Teilchen 2, Teilchen 1 mit Teilchen 3, usw.). Betrachtet man nun Teilchen 2, tritt auch hier die Wechselwirkung zu Teilchen 1 auf, diese wird somit doppelt gezählt. Bezogen auf alle Teilchen der Oberfläche treten also insgesamt $3N$ Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen auf (N beschreibt die Teilchenzahl). Zu Beginn wurde eine vollbesetzte Oberfläche angenommen. Die Gesamtenergie E_{total} aller Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen bei einer Oberflächenbedeckung von eins kann durch die Steigung aus Abbildung 4-2 (-1.23 eV) beschrieben werden. E_{total} multipliziert mit der mittleren Bedeckung der Oberfläche liefert nun die Gesamtenergie aller Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung $E_{\text{corr}} = E_{\text{total}} \cdot \theta$. Bezogen auf die Teilchenzahl N folgt für die Gibbskorrektur $g_{\text{corr},N}^*$ in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ :

$$g_{\text{corr},N}^* = \frac{dE_{\text{corr}}}{dN} = \frac{d(E_{\text{total}} \cdot \theta)}{dN} = \frac{d(3 \cdot N \cdot E_{\text{Pt}} \cdot N/N_{\text{max}})}{dN} \approx 2 \cdot 3 \cdot 0.21 \cdot \theta \text{ eV}. \quad (4-7)$$

E_{Pt} beschreibt die Wechselwirkungsenergie eines an Platin gebundenen Teilchens. N_{max} steht für die maximale Anzahl an Teilchen, die auf der Oberfläche binden können. Bezogen auf die Stoffmenge n ergibt sich die Gibbskorrektur zu $g_{\text{corr},n}^*$:

$$g_{\text{corr},n}^* = g_{\text{corr},N}^* \cdot N_A \approx 2 \cdot 3 \cdot 20 \cdot \theta \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (4-8)$$

Die Bedeckungsabhängigkeit der Gibbssenthalpien der Oberflächenspezies soll möglichst einfach gehalten werden. Deshalb haben wir für jede Oberflächenspezies j denselben funktionalen Zusammenhang angenommen:

$$g_{\text{corr},n,j}^* = 2 \cdot 3 \cdot 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \sum_{j \in \text{Species}^*} \frac{\theta_j}{\sigma_j}. \quad (4-9)$$

σ_j ist die Anzahl an Oberflächenplätzen, die durch die Spezies j belegt sind.

4.5 Gegenelektroden/Anoden

Für unsere Modellierung verwenden wir zwei unterschiedliche Anoden. Im Sauern rechnen wir mit der Wasserstoffelektrode:



Die Wasserstoffelektrode (siehe auch RHE in Anhang A.3) sorgt dafür, dass dem System genügend Protonen zur Verfügung stehen. Mit der Gibbssenthalpie -0.40 eV für H_2 (aus Entropie von H_2 berechnet [33]) und der Gibbssenthalpie für das Proton H^+ (0 eV [33]) folgt die Reaktionsenthalpie zu 0.20 eV . Die Zellspannung gegenüber der Sauerstoffelektrode beträgt im gesamten pH-Bereich 1.23 V .

Im Alkalischen verwenden wir die Lithium-Metall-Elektrode (siehe Reaktionsgleichung (1-1)). Um für Ladungsneutralität zu sorgen, kann hier nicht mehr die Wasserstoffelektrode verwendet werden, da mit dieser sich ein saurer pH-Wert einstellen würde. Mit der Gibbssenthalpie für metallisches Lithium -0.09 eV (aus Entropie von Li berechnet [33]) und der Gibbssenthalpie für Li^+ -2.93 eV (aus Enthalpie und Entropie von Li^+ bestimmt [33]) folgt für die Reaktionsenthalpie von Reaktionsgleichung (1-1) bei einer Temperatur von 298.15 K ein Wert von 2.84 eV . Hier ändert sich die Zellspannung gegenüber der Sauerstoffelektrode mit dem pH-Wert.

5 Ergebnisse und Diskussion

Nachdem wir in Kapitel 4 die Eingangsparameter für unsere Modellierung bestimmt haben, kommen wir in diesem Kapitel zu den Ergebnissen unserer elementarkinetischen Simulationen. In Kapitel 5.1 werden wir den Reaktionsmechanismus nach Jacob et al. [1, 2, 3] untersuchen. Mit Hilfe der ermittelten Größen aus Kapitel 4.1 werden wir erste Aussagen bezüglich der ablaufenden Reaktionen treffen. Im Gegensatz zu den Vorhersagen, die Jacob et al. [2] machen (siehe Kapitel 3.2.2), berücksichtigen wir hier auch die oberflächenbedeckungsabhängigen Gibbskorrekturen aus Kapitel 4.4. Anschließend erfolgt die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse aus unseren elementarkinetischen Simulationen.

In Kapitel 5.2 untersuchen wir den Einfluss verschiedener Metallkatalysatoren auf die Aktivität der Sauerstoffreduktion. Hierzu wird der Reaktionsmechanismus nach Jacob et al. [1, 2, 3] verwendet. Die Thermodynamik berücksichtigen wir mit den in Kapitel 4.2 ermittelten Werten.

In Kapitel 5.3 werden wir die Ergebnisse der elementarkinetischen Simulation einer Lithium-Sauerstoff-Batterie im alkalischen Elektrolyt aufführen und diskutieren (Reaktionsmechanismus und Parameter siehe Kapitel 4.3; weitere Parameter aus [7]).

5.1 Reaktionsmechanismus nach Jacob et al.

Zur elementarkinetischen Simulation der Sauerstoffelektrode haben wir die Reaktionsgleichungen 1-14 aus Tabelle 4-1 verwendet. Die Desorption von H_2O_2^* (Reaktionsgleichung 15) wird vernachlässigt. Alle thermodynamischen und kinetischen Parameter haben wir in Kapitel 4.1 sowie Kapitel 4.4 ermittelt. Als Gegenelektrode haben wir die Wasserstoffelektrode gewählt (siehe Kapitel 4.5). Es wurde im wässrigen Elektrolyt mit einem pH-Wert von null gerechnet. Sauerstoff wird direkt aus der Gasphase nachgeliefert, was einem Experiment mit gasumspülter Elektrode entspricht. Da wir nur die kathodische Halbzelle simulieren möchten, haben wir die Diffusionskoeffizienten so gewählt, dass die Konzentrationen in der ganzen Zelle konstant sind. Der Wasservorrat im System wurde so angepasst, dass sich die Wasserkonzentration während der Reaktion nicht ändert. Außerdem haben wir für unsere Rechnungen eine ideale Mischung angenommen. Um Überspannungen an der Anode bzw. Wasserstoffelektrode zu vermeiden, haben wir die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Protonenbildungsreaktion entsprechend gewählt. Die Temperatur beträgt 298.15 K.

5.1.1 Thermodynamische Betrachtung

In Abbildung 5-1, Abbildung 5-2 sowie Abbildung 5-3 haben wir die Sauerstoffreduktion nach Jacob et al. [1, 2, 3] für verschiedene Potenziale anhand der Gibbsenthalpien dargestellt. Als Referenzelektrode haben wir die RHE gewählt. Jede Abbildung enthält zwei Graphiken. In der oberen Graphik (a)

ist die Oberfläche leer. In der unteren Graphik (b) beträgt die Bedeckung der Oberfläche 0.8 (80 % der Oberfläche sind bedeckt), was die Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies zu höheren Werten verschiebt (siehe Kapitel 4.4). Der Reaktionsverlauf wird durch die Verbindungslinien zwischen den Gibbsenthalpien der Spezies verdeutlicht. Die Barrieren der Reduktionsreaktionen verändern sich in Abhängigkeit des Potenzials. Außerdem wird zwischen Reaktionsschritten nach ER und LH unterschieden.

Für ein Halbzellpotenzial von 1.23 V (siehe Abbildung 5-1) gegenüber der RHE befindet sich die Sauerstoffreduktion im Gleichgewicht. Es fließt kein Strom. Abschätzungen bezüglich der ablaufenden Reaktionsmechanismen im Bereich hoher Potenziale können hieraus aber trotzdem gewonnen werden. Ist die Oberfläche unbedeckt (siehe (a)), wird höchstwahrscheinlich der OO-Mechanismus (siehe auch Kapitel 3.2.1) bevorzugt ablaufen. Nach der Adsorption des Sauerstoffs an der Oberfläche liegt das Energieminimum deutlich bei $2O^*$. Wird hingegen O_2^* zu HO_2^* reduziert, erhöht sich die Energie sogar. Thermodynamisch ist somit der O_2^* -Mechanismus im Vorteil. Kinetisch wird ebenfalls die Dissoziation zu $2O^*$ bevorzugt, da die Reaktionsbarriere der Dissoziation verglichen mit der Reaktionsbarriere der Reduktion zu HO_2^* niedriger ist. Allgemein besitzen die Reduktionsschritte für hohe Potenziale hohe Reaktionsbarrieren. Reaktionsschritte nach ER besitzen aber deutlich geringere Barrieren als Reaktionsschritte nach LH. Ist die Oberfläche nun bedeckt (siehe (b)), verschieben sich alle Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies hin zu positiveren Werten. Betrachtet man die Reaktionswärmen, so können wir erkennen, dass dies keinen Einfluss auf Reaktionen hat, in denen aus einer Oberflächenspezies eine andere Oberflächenspezies entsteht. Hier wird die Anzahl der belegten Oberflächenplätze nicht verändert. Dissoziiert aber nun eine Oberflächenspezies in zwei Oberflächenspezies, erhöht sich die Belegung der Oberfläche und die Reaktionswärme wird durch die Abstoßung der Teilchen positiver. Gleiches gilt für Adsorptionsreaktionen. Bei Desorptionsreaktionen verringert sich die Belegung der Oberfläche und die Reaktionswärme nimmt ab. Thermodynamisch wird im Bereich von hohen Halbzellpotenzialen aber auch für hohe Oberflächenbedeckungen der OO-Mechanismus bevorzugt. Zusammenfassend lässt sich also für hohe Potenziale im Bereich der Gleichgewichtspotenzials sagen, dass sowohl für geringe als auch für Oberflächenbedeckungen nahe bei eins der OO-Mechanismus über Reduktionsschritte nach ER am wahrscheinlichsten ist. Jedoch muss zum Ablaufen der Sauerstoffreduktion ein „tiefes Energietal“ durchlaufen werden, weshalb in diesem Bereich mit einem geringen Stromfluss zu rechnen ist. Die Oberfläche wird voraussichtlich überwiegend mit O^* bedeckt sein.

Für niedrigere Halbzellspannungen im Bereich von 0.5 V (siehe Abbildung 5-2) sehen wir, dass die Reaktionsbarrieren der Reduktionsschritte schon deutlich kleiner sind. Der Reduktionsschritt von O_2^* zu HO_2^* besitzt in etwa dieselbe Barriere wie die Dissoziation zu $2O^*$. Bei geringen Oberflächenbedeckungen wird trotzdem weiterhin der Reaktionsweg über die Dissoziation bevorzugt, da die Protonentransfers entlang des oberen Asts endotherm sind. Bei hohen Oberflächenbedeckungen hingegen ist die Dissoziationsreaktion nicht mehr so exotherm. Sowohl die Reaktionsbarrieren als auch die Reaktionswärmen liegen in diesem Potenzialbereich nun deutlich näher beieinander. Dadurch läuft die Sauerstoffreduktion auch vermehrt über den oberen Ast. Entlang des oberen Asts wird wahrscheinlich der OOH-Mechanismus bevorzugt, da die Dissoziation von HO_2^* zu O^* und HO^* stark exotherm ist. Die Reduktion zu $H_2O_2^*$ ist hingegen endotherm. Auch in diesem Potenzialbereich weisen Reaktionsschritte nach LH deutlich höhere Barrieren auf als Reaktionsschritte nach ER.

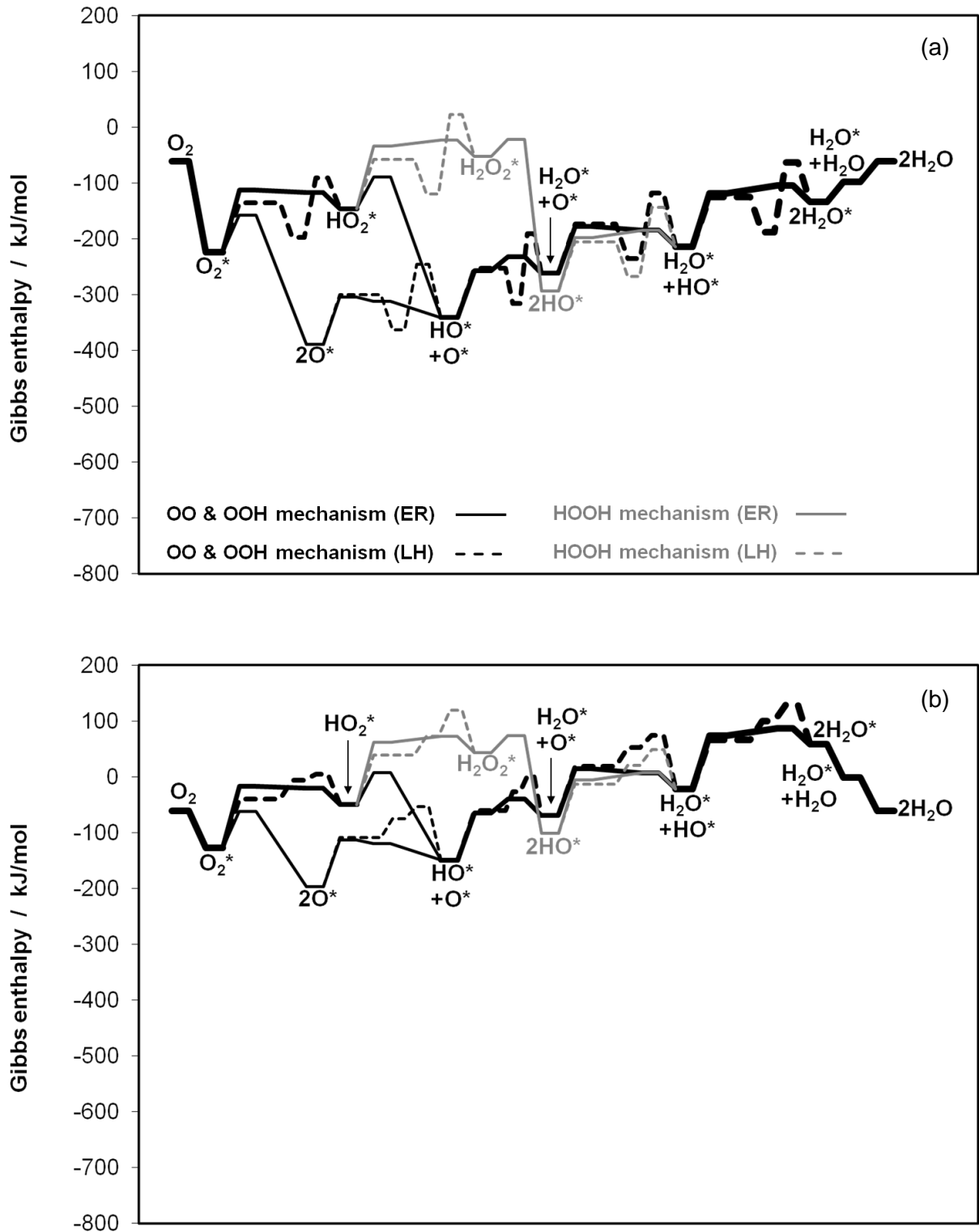


Abbildung 5-1: Sauerstoffreduktionsmechanismus dargestellt anhand von Gibbsenthalpien; Halbzellpotenzial gegenüber RHE beträgt 1.23 V; (a) keine Bedeckung der Oberfläche; (b) Bedeckung der Oberfläche von 0.8.

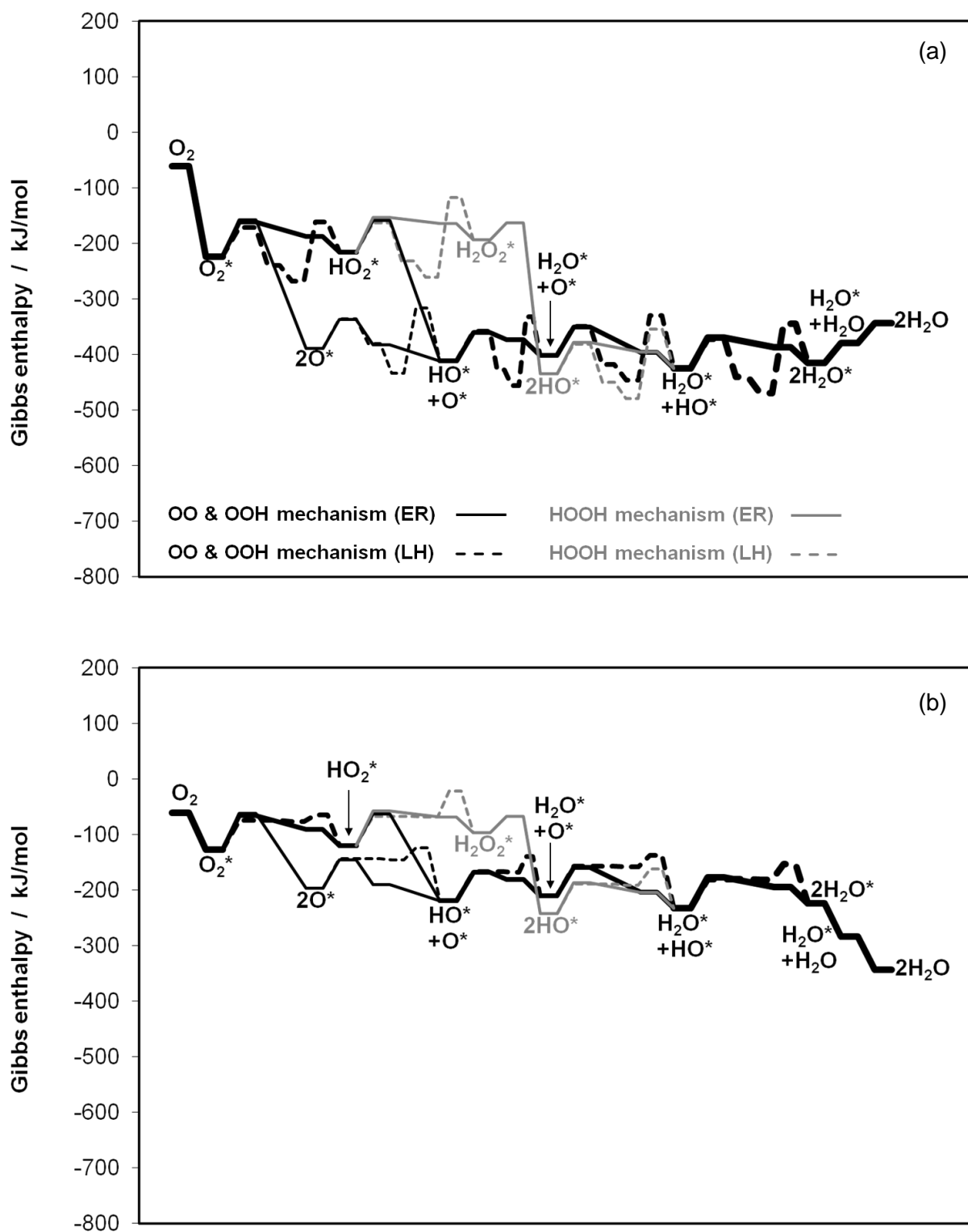


Abbildung 5-2: Sauerstoffreduktionsmechanismus dargestellt anhand von Gibbsenthalpien; Halbzellpotenzial gegenüber RHE beträgt 0.5 V; (a) keine Bedeckung der Oberfläche; (b) Bedeckung der Oberfläche von 0.8.

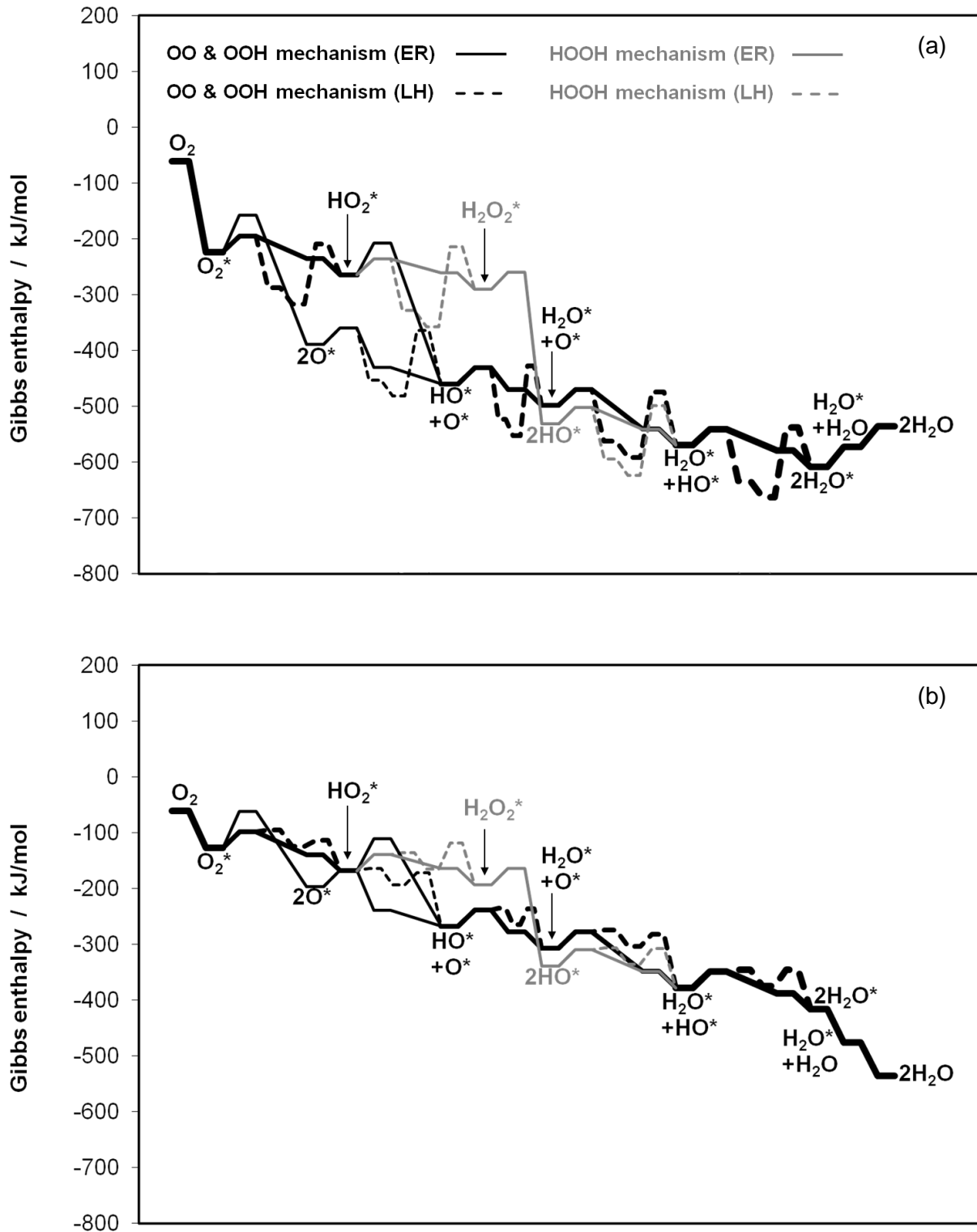


Abbildung 5-3: Sauerstoffreduktionsmechanismus dargestellt anhand von Gibbsenthalpien; Halbzellpotenzial gegenüber RHE beträgt 0 V; (a) keine Bedeckung der Oberfläche; (b) Bedeckung der Oberfläche von 0.8.

Für Potenziale im Bereich von 0 V (siehe Abbildung 5-3) sind für Oberflächenbedeckungen von 0 und 0.8 fast alle Reaktionen exotherm. Die Reaktionsbarriere der Dissoziation zu $2O^*$ ist nun mehr als doppelt so groß wie die Barriere des Reduktionsschritts zu HO_2^* . Insgesamt haben sich die Barrieren

der Reduktionsschritte verglichen mit den Barrieren für ein Potenzial von 1.23 V nun auf etwa ein Viertel verkleinert. Der Reduktionsschritt von HO_2^* zu H_2O_2^* kann nun auch vermehrt ablaufen. Wir können erkennen, dass die hohe Dissoziationsbarriere von HO_2^* zu O^* und HO^* sowie der exotherme Charakter des Reduktionsschritts zu H_2O_2^* diesen begünstigen. Reaktionsschritte nach ER sind gegenüber Reaktionsschritten nach LH wieder stark begünstigt. Der Protonentransfer an die Oberfläche, also die Reduktion, die vor einem Reaktionsschritt nach LH stattfindet, ist hierbei nicht der limitierende Schritt. Limitierend wirkt die hohe Aktivierungsenergie, die der eigentliche Reaktionsschritt nach LH besitzt, also z.B. die Reaktion von O_2^* und H^* zu HO_2^* . Dadurch könnte sich H^* insbesondere für hohe Überspannungen auf der Oberfläche ansammeln.

Letztendlich wird während der Sauerstoffreduktion Wasser aus Sauerstoff erzeugt. Alle drei betrachteten Reaktionsmechanismen nach Jacob et al. [1, 2, 3] durchlaufen dabei dieselben zwei Reaktionen zur Bildung von Wasser. Zunächst entsteht aus HO^* adsorbiertes Wasser H_2O^* . Danach wird H_2O^* desorbiert, es entsteht H_2O . Einer dieser beiden Schritte kann, je nachdem welches Potenzial wir betrachten, limitierend wirken. Im Bereich hoher Potentiale (siehe Abbildung 5-1) limitiert höchstwahrscheinlich der Schritt von HO^* zu H_2O^* die Bildung von Wasser, da hier eine größere Reaktionsbarriere überwunden werden muss. Ist die Oberflächenbedeckung hoch, so ist die Desorptionsreaktion von H_2O^* zu H_2O sogar exotherm und besitzt keine Reaktionsbarriere. Im Potenzialbereich um 0.5 V (siehe Abbildung 5-2) limitiert wahrscheinlich weiterhin die Bildung von adsorbiertem Wasser die Wasserproduktion. Für geringe Oberflächenbedeckungen ist aber nicht mehr klar auszumachen, welche Reaktion auf dem Weg zum Endprodukt Wasser nun limitiert. Die Bildung von H_2O^* aus HO^* weist nur noch eine geringfügig höhere Reaktionsbarriere auf als die Desorptionsreaktion zu Wasser. Im unteren Potenzialbereich von 0 V (siehe Abbildung 5-3) begrenzt hingegen für geringe Bedeckungen eindeutig die Desorptionsreaktion zu Wasser die Wasserproduktion. Hier liegt die Energie der Spezies H_2O^* in einem „Tal“.

Anhand von elementarkinetischen Simulationen werden wir im Folgenden die ablaufenden Mechanismen genauer untersuchen. Berücksichtigt werden hierbei Konzentrationen sowohl im Bulk als auch auf der Oberfläche. Mit den daraus gewonnenen Ergebnissen können die zuvor getroffenen Aussagen überprüft werden.

5.1.2 Elementarkinetische Simulationen

In Abbildung 5-4 haben wir die Strom-Spannungs-Kennlinie der Sauerstoffelektrode dargestellt. Die Leerlaufspannung (OCV) gegenüber der Wasserstoffelektrode beträgt 1.23 V. Die gesamte Spannung fällt an der Sauerstoffelektrode ab, da wir die Gegenelektrode (Wasserstoffelektrode, siehe Kapitel 4.5), so eingestellt haben, dass hier kaum Spannung abfällt. Die Gegenelektrode dient als Protonenlieferant. Alle Stromdichten, die in unseren Ergebnissen aufgeführt sind, werden auf die gesamte Oberfläche der Sauerstoffelektrode bezogen.

Aus Abbildung 5-4 können wir entnehmen, dass die Sauerstoffreduktion im oberen Spannungsbereich stark kinetisch gehemmt ist. Erst bei einer Spannung von ~ 0.7 V fließt ein Strom von circa 1 A/m^2 . Geht man zu geringeren Zellspannungen, nimmt der Stromfluss immer weiter zu und erreicht bei einer Zellspannung von 0.1 V eine Stromdichte von $\sim 10\,000 \text{ A/m}^2$. Experimentelle Untersuchungen im sauren Elektrolyt haben gezeigt, dass bei einer Stromdichte von 10 A/m^2 eine Sauerstoffüberspannung von circa 0.3 V auftritt [14]. Nach unseren Simulationen benötigen wir hingegen für eine Stromdichte von 10 A/m^2 eine doppelt so hohe Überspannung von 0.6 V.

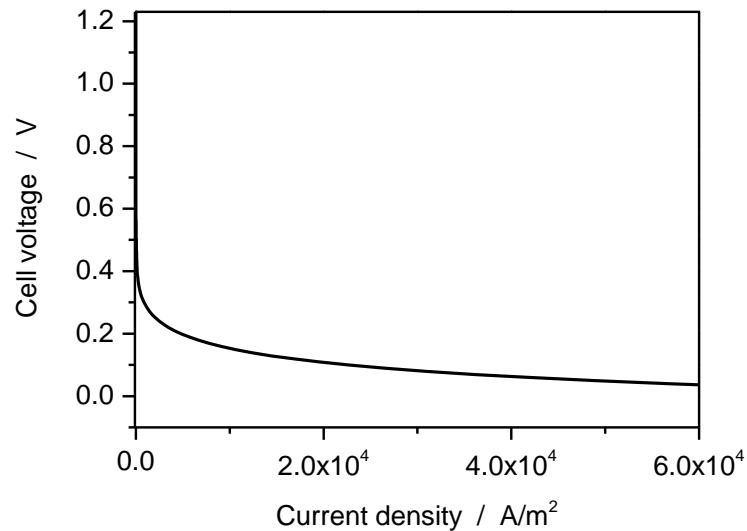


Abbildung 5-4: Strom-Spannungs-Kennlinie der Sauerstoffelektrode durch elementarkinetische Simulation (lineare Darstellung); OCV gegenüber der Wasserstoffelektrode beträgt 1.23 V.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 5-5 logarithmisch aufgetragen. Der Verlauf lässt sich in drei Bereiche einteilen. Für hohe Zellspannungen von 1 - 0.7 V steigt die Stromdichte „linear“ auf 1 A/m² an. Danach fällt die Zellspannung bis zu einem Wert von etwa 0.4 V (100 A/m²) nicht mehr „linear“ ab. Ab 0.4 V Zellspannung weist der Verlauf wiederum einen nahezu „linearen“ Rückgang der Zellspannung über der Stromdichte auf.

Verursacht werden die verschiedenen Bereiche im Strom-Spannungs-Kennlinienverlauf in Abbildung 5-5 durch Wechsel der Reaktionsmechanismen. Dies kann anhand von Abbildung 5-6 gezeigt werden. Hier haben wir die Dissoziationsreaktionsraten der jeweiligen Mechanismen über dem Zellpotenzial dargestellt. Die Dissoziationsreaktionsrate von O₂* ist gleichzusetzen mit dem OO-Mechanismus, die Dissoziationsrate von OOH* mit dem OOH-Mechanismus und die Rate des HOOH*-Zerfalls mit dem HOOH-Mechanismus.

Der erste „lineare“ Bereich in Abbildung 5-5 wird durch den OO-Mechanismus verursacht. In Abbildung 5-6 können wir sehen, dass bis zu einer Spannung von etwa 0.7 V die Reaktionsrate der OO-Dissoziation ansteigt, wobei diese zunächst einem linearen Verlauf folgt. Dies entspricht dem „linearen“ Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 5-5. Anschließend krümmt sich sowohl der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie als auch der Verlauf der OO-Dissoziationsrate.

Ab einer Zellspannung von etwa 0.5 V nimmt der Einfluss des OOH-Mechanismus immer mehr zu. Die Dissoziationsrate von O₂* fällt und der OOH-Mechanismus läuft nun bevorzugt ab. Außerdem gewinnt auch der HOOH-Mechanismus immer mehr an Einfluss und läuft ab Zellspannungen von ~ 0.4 V schneller ab als der OO-Mechanismus. Im Spannungsbereich zwischen 0.4 und 0.3 V liegen die Dissoziationsraten aller drei Reaktionsmechanismen ziemlich nahe beieinander. Hier läuft die Sauerstoffreduktion über alle drei Mechanismen ab.

Für niedrige Zellspannungen < 0.3 V findet die Sauerstoffreduktion nun über den HOOH-Mechanismus statt. In diesem Bereich weist die HOOH*-Dissoziationsrate einen nahezu „linearen“ Verlauf auf, analog zum Strom-Spannungs-Verlauf in Abbildung 5-5.

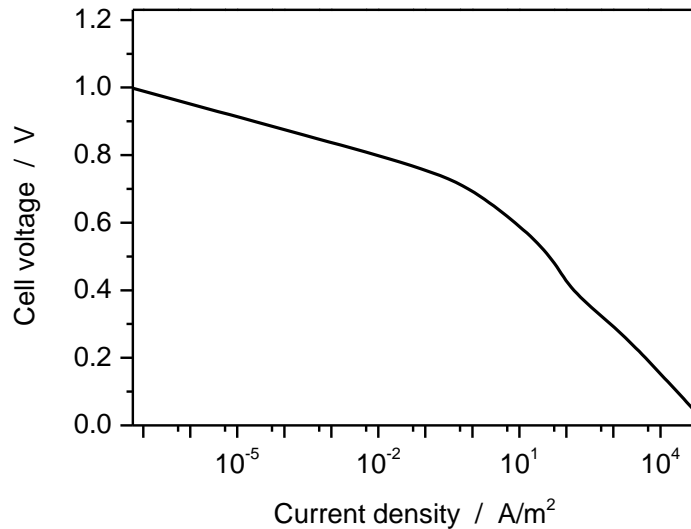


Abbildung 5-5: Strom-Spannungs-Kennlinie der Sauerstoffelektrode durch elementarkinetische Simulation (logarithmische Darstellung); OCV gegenüber der Wasserstoffelektrode beträgt 1.23 V.

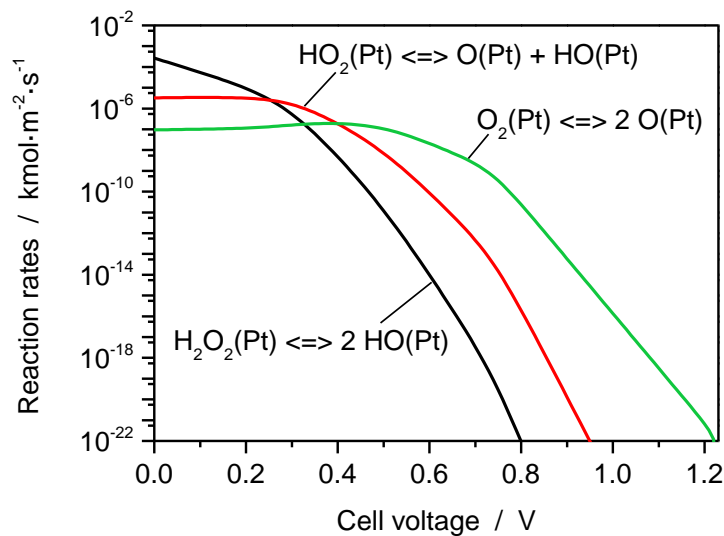


Abbildung 5-6: Reaktionsraten über der Zellspannung für die repräsentativen Reaktionen der drei Mechanismen OO, OOH sowie HOOH (Dissoziationsreaktionen der jeweiligen Mechanismen).

Die Trends, welche Reaktionsmechanismen bei welchen Zellspannungen ablaufen, entsprechen also unseren Abschätzungen in Kapitel 5.1.1 für verschiedene Potenziale. Der erste „lineare“ Bereich im Strom-Spannungs-Kennlinienverlauf aus Abbildung 5-5 wird also durch den OO-Mechanismus verursacht. Danach findet der Wechsel der Reaktionsmechanismen statt. Zunächst läuft die Sauerstoffreduktion bevorzugt über den OOH-Mechanismus und anschließend für kleine Potenziale über den HOOH-Mechanismus. Dieser folgt einem nahezu „linearen“ Verlauf. Durch „Fitten“ der „linearen“ Abschnitte mit der Butler-Volmer-Gleichung (siehe Anhang A.5) können wir die kinetischen Parameter der Globalreaktionen, die diese Bereiche repräsentieren, bestimmen. Die ermittelten Werte für den Symmetriefaktor α sowie die Grenzstromdichte i_0 sind in Abbildung 5-7 angegeben. In der Literatur [14] wird für den Symmetriefaktor der Sauerstoffelektrode gegenüber der Wasserstoffelektrode an

Platin ein Wert von 0.25 angegeben. Dieser gilt im gesamten Potenzialbereich und liegt zwischen unseren ermittelten Werten von 0.38 und 0.1.

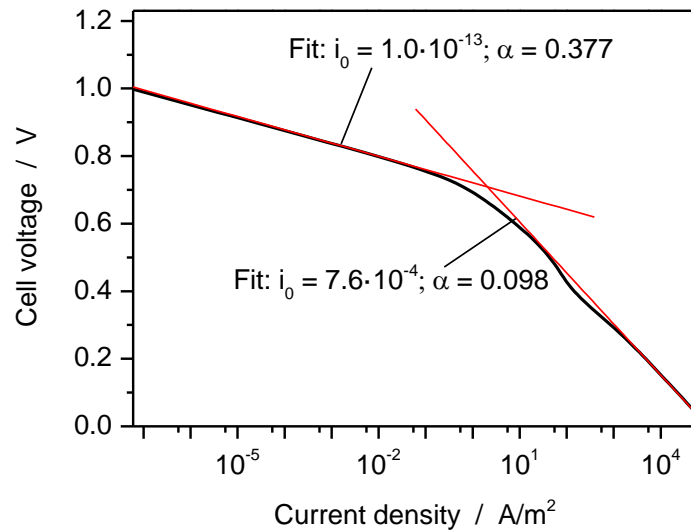


Abbildung 5-7: Fitten der beiden „linearen“ Bereiche der Strom-Spannungs-Kennlinie (logarithmische Darstellung) mit der Butler-Volmer-Gleichung; Grenzstromdichte i_0 sowie Symmetriefaktor α in Diagramm angegeben.

Nachdem wir nun die Dissoziationsreaktionen ausführlich beschrieben und diskutiert haben, gehen wir näher auf die anderen Reaktionen ein.

In Abbildung 5-8 sind die Reaktionsraten der Adsorption von Sauerstoff sowie der Desorption von Wasser über der Zellspannung abgebildet. Die Reaktionsraten der Ad- und Desorption folgen dabei dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 5-5. Jeder Punkt im Schaubild stellt die stationäre Reaktionsrate, die sich für die gegebene Zellspannung einstellt, dar. Deshalb muss die Reaktionsrate der Sauerstoffadsorption, also alles was dem System zugeführt wird, gleich der Reaktionsrate der Desorption von Wasser sein, also alles was aus dem System wieder abgeführt wird. Aus Abbildung 5-8 können wir entnehmen, dass die Reaktionsraten zwar demselben Verlauf folgen, aber nicht identisch sind. Aus einem Sauerstoffmolekül entstehen durch die Sauerstoffreduktion zwei Wassermoleküle. Somit muss die Wasserdesorption doppelt so schnell ablaufen wie die Sauerstoffadsorption und liegt deshalb über der Reaktionsrate der Adsorption.

Vergleichen wir die Reaktionsraten nach LH (Abbildung 5-9) und ER (Abbildung 5-10), können wir erkennen, dass die Reduktionsschritte nach LH deutlich geringere Reaktionsraten aufweisen. Dies liegt an den hohen Reaktionsbarrieren, die überwunden werden müssen (siehe Kapitel 5.1.1).

Erst bei Zellspannungen < 0.4 V steigen die Reaktionsraten der LH-Schritte über Werte von 10^{-22} , welche immer noch um etwa 14 Größenordnungen unter den Werten der Reduktionsschritte nach ER liegen. Bei diesen Zellspannungen reagiert H^* hauptsächlich mit adsorbiertem Sauerstoff O_2^* . Alle anderen Reaktionsraten nach LH sind im Vergleich dazu klein.

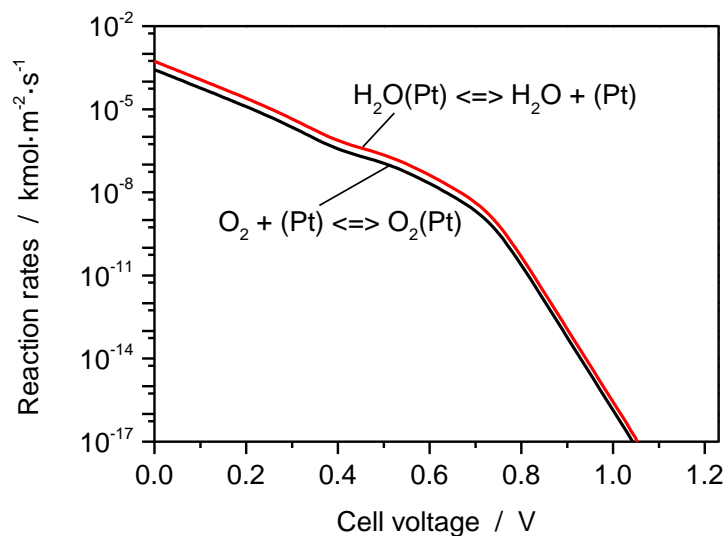


Abbildung 5-8: Reaktionsraten der Ad- und Desorptionsreaktionen über der Zellspannung (Sauerstoffadsorption sowie Wasserdessorption).

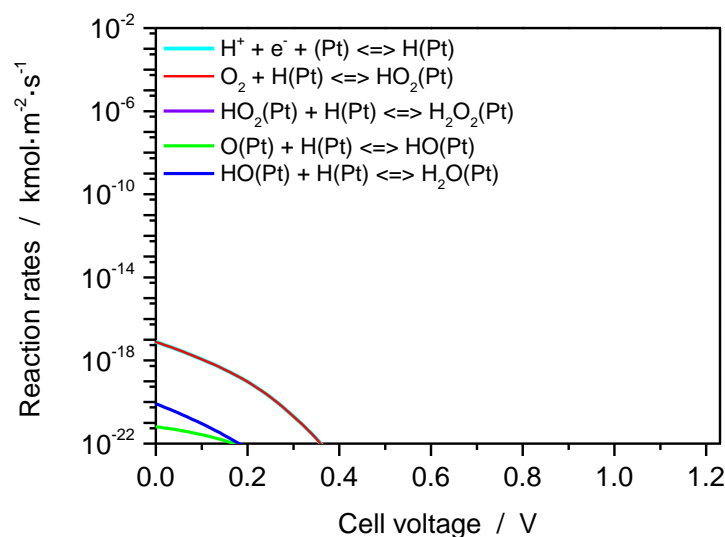


Abbildung 5-9: Raten der Reaktionsschritte nach LH und Rate des vorangegangenen Protonentransfers nach ER über der Zellspannung.

Aus Abbildung 5-10 können wir wie schon bei den Dissoziationsreaktionen entnehmen, welcher Mechanismus bei welchem Zellpotenzial bevorzugt abläuft. Der Bereich, in dem sich der Protonentransfer an O^* und der Protonentransfer an HO^* überlappen, beschreibt die Sauerstoffreduktion über den OO-Mechanismus. Anschließend flacht der Verlauf der Reaktionsrate des Protonentransfers an O^* ab. Der OOH-Mechanismus dominiert nun (Protonentransfer an O_2^*) und wird mit fallender Zellspannung vom HOOH-Mechanismus abgelöst (Protonentransfer an HO_2^*). Die Reaktionsraten dieser beiden Mechanismen überlappen sich, da der HOOH-Mechanismus über die Bildung von HO_2^* abläuft. Analog gilt für den Protonentransfer an HO^* , dass alle Mechanismen über diese Reaktion ablaufen. Deshalb ist die Reaktionsrate des Protonentransfers an HO^* für hohe Zellspannungen identisch mit der Reaktionsrate des Protonentransfers an O^* . Für kleine Zellspannungen ist die Reaktionsrate des Protonentransfers an HO^* doppelt so groß wie die Reaktionsrate des Protonenübergangs an O_2^* bzw. HO_2^* .

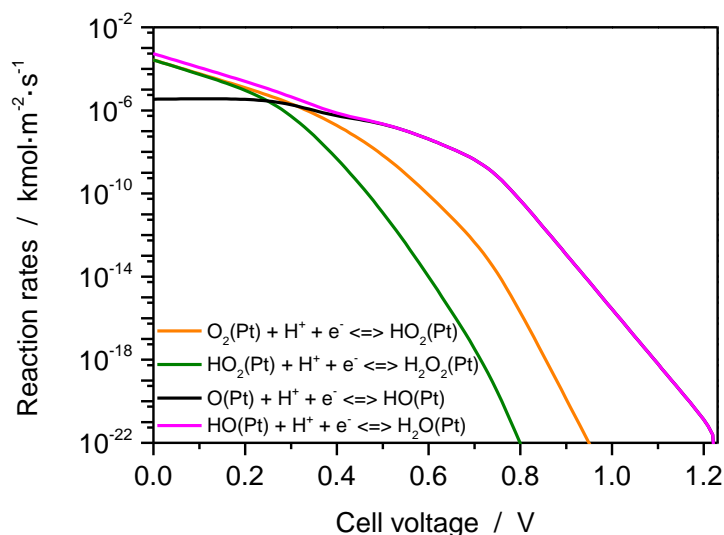


Abbildung 5-10: Reaktionsraten der Reduktionsschritte nach ER über der Zellspannung.

In Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 stellen wir den Verlauf der Oberflächenbelegungen über der Zellspannung dar. Liegt die Belegung einer Spezies bei eins, ist die Oberfläche komplett mit dieser belegt. Liegt die Belegung bei null, ist die Oberfläche frei von der betrachteten Spezies. Anhand der linearen Darstellung der Oberflächenbelegungen in Abbildung 5-11, können wir ablesen, welcher Schritt bei welcher Zellspannung geschwindigkeitsbestimmend ist. Im Zellspannungsbereich > 0.9 V läuft die Sauerstoffreduktion über den OO-Mechanismus ab, wobei der Reduktionsschritt $O^* \rightarrow HO^*$ am langsamsten abläuft. Dies können wir daran erkennen, dass die Oberfläche komplett mit O^* belegt ist. Das Gleichgewicht der Dissoziationsreaktion O_2^* zu $2O^*$ liegt stark auf der Seite des atomar gebundenen Sauerstoffs, da $2O^*$ das Energieminimum darstellt (siehe Abbildung 5-1, Schaubild (b)). Der endotherme Charakter der Weiterreaktion von O^* zu HO^* erschwert die Bildung von HO^* , wodurch sich O^* ansammelt.

Im Zellspannungsbereich $0.9 - 0.6$ V sinkt die Oberflächenbelegung von O^* und die Belegung von HO^* nimmt zu. Hier läuft die Sauerstoffreduktion immer noch entlang des OO-Mechanismus ab, wobei der Reduktionsschritt von HO^* zu H_2O^* geschwindigkeitslimitierend ist. Das Energieminimum der Sauerstoffreduktion liegt nun nicht mehr bei $2O^*$, sondern hat sich zu $2HO^*$ verschoben (siehe Abbildung 5-2, Schaubild (b)). Die Reaktion von O^* zu HO^* ist exotherm, die Reaktion von HO^* zu H_2O^* hingegen endotherm.

Für Zellspannungen < 0.6 V sehen wir, dass zunächst der Mechanismenwechsel zum OOH-Mechanismus stattfindet. Hier begrenzt der Protonentransfer an O_2^* zu HO_2^* die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit des Mechanismus, weshalb die Oberflächenbelegung von O_2^* steigt. Fällt die Zellspannung weiter ab, läuft die Sauerstoffreduktion hauptsächlich über den HOOH-Mechanismus ab. Die Oberflächenbelegung von HO_2^* nimmt zu.

Im oberen Potenzialbereich (> 0.9 V) ist die Oberfläche also mit O^* verblockt und die Reaktion findet kaum statt. Im unteren Potenzialbereich (< 0.4 V) beginnt die Sauerstoffreduktion auch über den HOOH-Mechanismus abzulaufen. Hier kann H_2O_2 in die Bulk-Phase desorbieren, wodurch eine unvollständige Reduktion mit nur zwei Elektronen stattfinden würde. Somit liegt der Potenzialbereich mit dem Mechanismus nach Jacob et al., indem eine Metall-Luft-Batterie betrieben werden sollte, zwischen 0.9 V und 0.4 V.

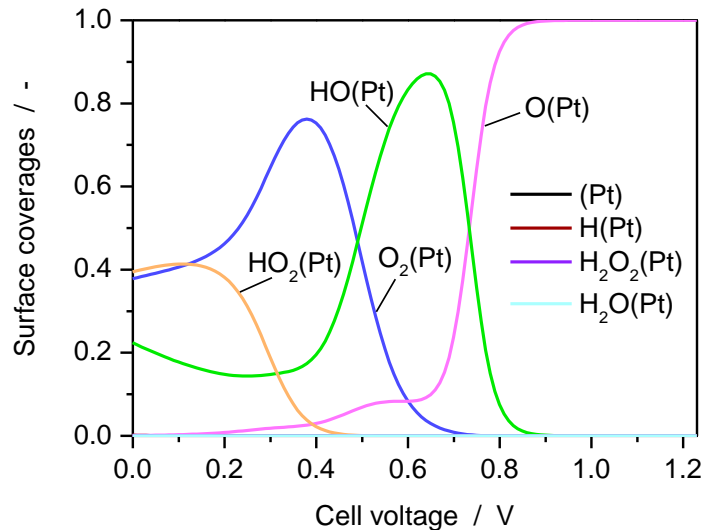


Abbildung 5-11: Linearer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.

In Abbildung 5-12 haben wir die Belegungen der Oberflächenspezies über dem Potenzial logarithmisch dargestellt. Hier können wir auch die Trends der Spezies ablesen, die die Oberfläche nur geringfügig belegen.

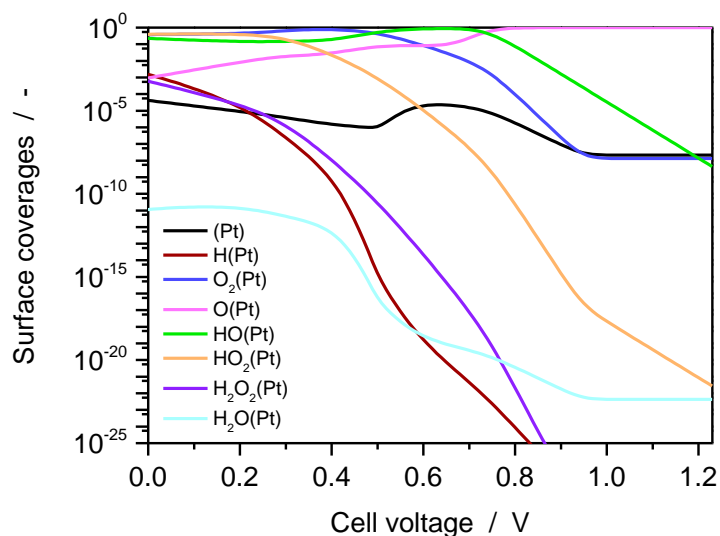


Abbildung 5-12: Logarithmischer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.

Für hohe Bedeckungsgrade reagiert adsorbiertes Wasser H_2O^* sofort zu ungebundenem Wasser, da die Desorptionsreaktion im gesamten Potenzialbereich exotherm ist und keine Reaktionsbarriere besitzt (siehe Abbildung 5-1, Abbildung 5-2 sowie Abbildung 5-3 in (b)). Die Oberflächenbelegung von Wasser liegt deshalb im gesamten Potenzialbereich unter einem Wert von 10^{-10} . Auch wenn wir in Abbildung 5-11 ablesen können, dass die Oberflächenbelegungen von H^* null zu sein scheint, steigt diese in Abbildung 5-12 in logarithmischer Skala bis zu einem Potenzial von 0 V stark an. Da unsere Simulationen die Mechanismen und die Oberflächenbelegungen nur qualitativ beschreiben, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Belegung von H^* im unteren Potenzialbereich nicht auch signifikante

Werte annimmt. In der Literatur wird für die Bedeckungsabhängigkeit der Gibbsenthalpie von H^* ein deutlich geringerer Wert angegeben, verglichen zu dem Wert, den wir verwenden. Dieser basiert auf experimentellen Messungen und beträgt bei einer Bedeckung der Oberfläche von 0.7 etwa 34 kJ/mol [37]. Für eine Bedeckung von 0.7 liefert unser funktionaler Zusammenhang einen deutlich höheren Wert für die Abstoßungsenergie (84 kJ/mol), dadurch ist in unseren Ergebnissen die Belegung mit H^* vernachlässigbar klein. Eine hohe Oberflächenbelegung von H^* würde bedeuten, dass die Sauerstoffreduktion nicht mehr abläuft. Betrachtet man die Thermodynamik, so wird für kleine Potenziale der Reaktionsschritt von H^+ zu H^* immer wahrscheinlicher (siehe Abbildung 5-3). Jedoch behindert besonders die hohe Reaktionsbarriere des Reaktionsschritts $H^* + HO_2^* \rightarrow H_2O_2^*$ eine Weiterreaktion von gebundenem Wasserstoff. Dadurch sammelt sich dieser an.

Die Erwartungen, welche wir in Kapitel 5.1.1 aufgestellt haben, konnten anhand der elementarkinetischen Simulationsergebnisse bestätigt werden. Wir haben gesehen, dass alle drei Mechanismen ablaufen können. Die Sauerstoffreduktion sollte möglichst über den OO- und/oder den HOO-Mechanismus ablaufen, da hier eine vollständige Reduktion mit vier Elektronen stattfindet. Dadurch beschränkt sich der Arbeitsbereich der Sauerstoffelektrode auf Potenziale zwischen 0.9 und 0.4 V. Um dies zu verdeutlichen haben wir für verschiedene Zellspannungen berechnet, welchen Anteil welche Reaktion bzw. welcher Mechanismus an der Nettoreaktion der Sauerstoffreduktion einnimmt. In Abbildung 5-13 ist die prozentuale Verteilung der Reaktionen für eine Zellspannung von 0.9 V abgebildet. Hier reagiert alles über den OO-Mechanismus, wobei die Stromdichte aber nur knapp 10^{-4} A/m² beträgt.

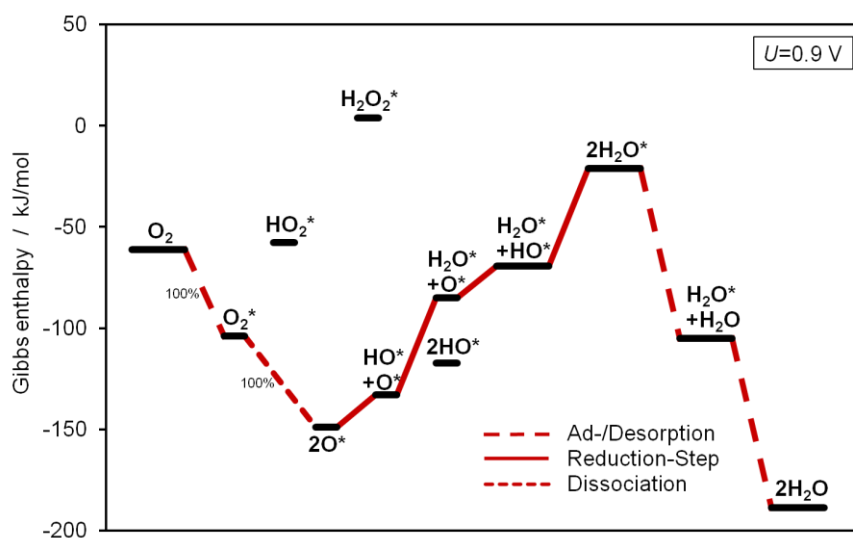


Abbildung 5-13: Verteilung der Reaktionen bei einer Zellspannung von 0.9 V; 100 % bedeutet, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über diesen Weg abläuft.

Für eine Zellspannung von 0.4 V in Abbildung 5-14 findet die Sauerstoffreduktion über den HOO-Mechanismus und über den OO-Mechanismus statt. Der Anteil beider Mechanismen liegt bei knapp 50 %. Wir können auch schon erkennen, dass der H_2O_2 -Mechanismus langsam einsetzt (1.3 %). Der Stromfluss beträgt nun mit knapp 100 A/m² deutlich mehr als bei einer Zellspannung von 0.9 V.

Bei einer Zellspannung von 0.1 V (siehe Abbildung 5-15) läuft nun fast alles über den HOOH-Mechanismus (94 %). Nur noch ein geringer Anteil läuft entlang des HOO-Mechanismus (6 %). Hier liegt die Stromdichte bei etwa 10 000 A/m².

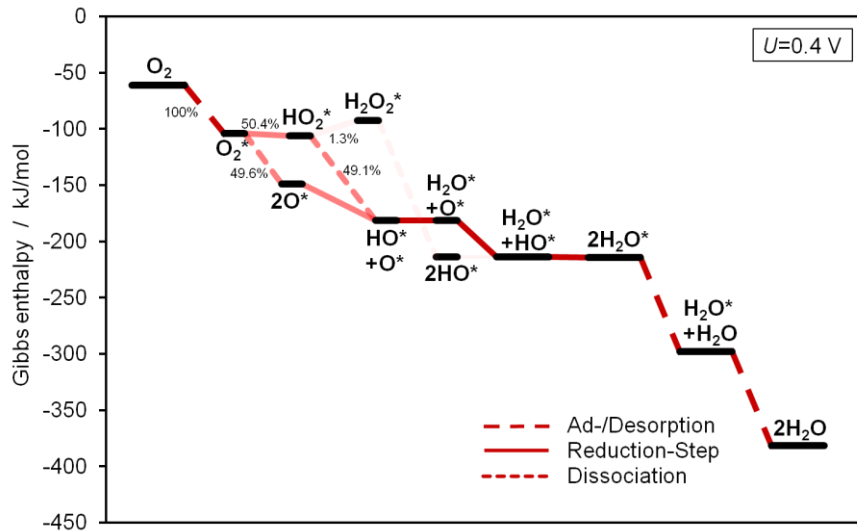


Abbildung 5-14: Verteilung der Reaktionen bei einer Zellspannung von 0.4 V; 100 % bedeutet, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über diesen Weg abläuft.

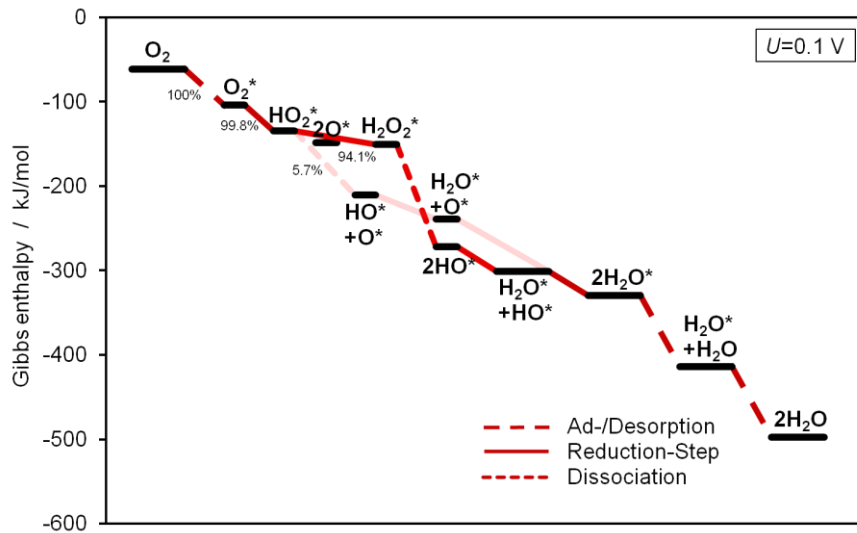


Abbildung 5-15: Verteilung der Reaktionen bei einer Zellspannung von 0.1 V; 100 % bedeutet, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über diesen Weg abläuft.

5.2 Einfluss des Katalysatormaterials

In diesem Kapitel untersuchen wir den Einfluss verschiedener Katalysatoren auf die Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion. Den Einfluss verschiedener Katalysatormaterialien haben wir anhand der in Kapitel 4.2 ermittelten thermodynamischen Parameter berücksichtigt. Präexponentielle Faktoren sowie Aktivierungsenergien entsprechen denen, die wir auch im vorherigen Kapitel verwendet haben. Dabei konnten wir nicht mit allen Übergangsmetallen aus Tabelle 4-6 elementarkinetische Simulationen durchführen, da bei zu kleinen Strömen Probleme mit dem numerischen Löser auftreten. In den folgenden Abbildungen sind deshalb nicht für den gesamten Potenzialbereich Stromdichten gegeben.

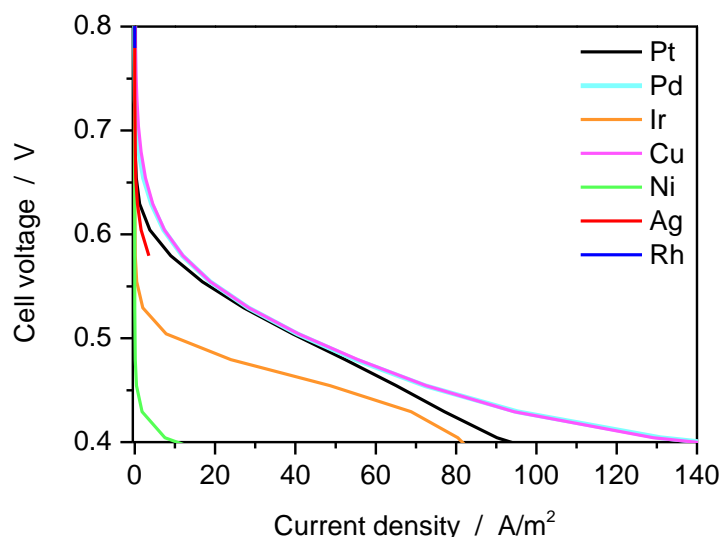


Abbildung 5-16: Strom-Spannungs-Kennlinien der Sauerstoffelektrode verschiedener Metallkatalysatoren durch elementarkinetische Simulation (lineare Darstellung).

In Abbildung 5-16 haben wir die Strom-Spannungs-Kennlinien der verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Wir können erkennen, dass im Potenzialbereich 0.8 - 0.4 V Cu und Pd die höchsten Stromdichten aufweisen. Diese sind nahezu identisch. Die Stromdichte von Pt liegt knapp unter den Stromdichten von Cu und Pd. Ir und Ni besitzen die geringsten Stromdichten, wobei für Ni aber auch nicht der gesamte Bereich simuliert werden konnte. Für Ag und Rh konnten ebenfalls nur kleine Spannungsbereiche simuliert werden.

Zur besseren Veranschaulichung unserer Ergebnisse haben wir den sogenannten „Volcano-Plot“ (siehe auch Abbildung 3-2) gewählt. Hierzu haben wir die Stromdichten der Katalysatoren logarithmisch über der Sauerstoffbindungsenergie dargestellt. Dies haben wir für verschiedene Zellspannungen gemacht. Der „Volcano-Plot“ soll verdeutlichen, dass sowohl bei niedrigen Bindungsenergien als auch bei hohen Bindungsenergien zwischen Sauerstoff und Katalysatoroberfläche die Aktivitäten gering sind. Für niedrige Sauerstoffbindungsenergien wird für die Sauerstoffreduktion nur wenig Sauerstoff nachgeliefert, weshalb die Reaktion gehemmt ist. Für hohe Sauerstoffbindungsenergien geht Sauerstoff nun so starke Bindungen mit der Oberfläche ein, dass die Weiterreaktion gehemmt wird. Dazwischen liegt das Aktivitätsoptimum.

In Abbildung 5-17 haben wir die durch elementarkinetische Simulationen ermittelten Stromdichten an den Übergangsmetallen Rh, Ir, Cu, Pd, Pt und Ag für ein Zellpotenzial von 0.8 V dargestellt. Cu besitzt die höchste Stromdichte. Die Metalle Pt und Pd, die laut Literatur die höchsten Aktivitäten bezüglich der Sauerstoffreduktionsreaktion haben, liegen um mehr als zwei Größenordnungen unter der Stromdichte von Cu. Ir besitzt eine starke Sauerstoffbindungsenergie, wodurch eine Weiterreaktion zum Endprodukt Wasser erschwert wird. Rh bestätigt diesen Trend. Rh hat im Vergleich zu Ir eine noch größere Affinität zu Sauerstoff, weshalb der Strom noch geringer ist. Die Sauerstoffreduktion findet hier fast gar nicht statt. Die Sauerstoffbindungsenergie von Ag hingegen ist verglichen mit den anderen Metallen niedrig. Der Strom von Ag liegt für eine Zellspannung von 0.8 V zwischen den Strömen von Pd und Pt. Insgesamt läuft die Sauerstoffreduktion bei 0.8 V aber kaum ab. Deshalb haben wir in Abbildung 5-18 und Abbildung 5-19 die Ströme für zwei weitere Potenziale untersucht.

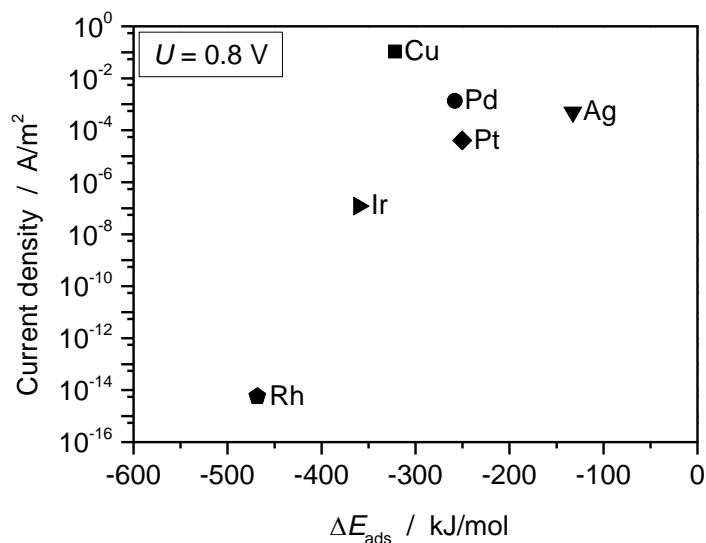


Abbildung 5-17: Stromdichten verschiedener Metalkatalysatoren über der Sauerstoffadsorptionsenergie bei einer Zellspannung von 0.8 V (logarithmische Darstellung).

Aus Abbildung 5-18 können wir entnehmen, dass bei einer Zellspannung von 0.6 V die Stromstärke von Pd in etwa gleich groß wie die von Cu ist. Beide besitzen in etwa dieselbe Stromdichte von $\sim 10 \text{ A/m}^2$. Auch bei diesem Potenzial ist der Strom für hohe Sauerstoffaffinitäten gering (Ni, Ir).

Für eine Zellspannung von 0.4 V (Abbildung 5-19), bei der Stromdichten von etwa 100 A/m^2 für Cu, Pd sowie Pt erreicht werden, bleibt der Trend in den Strömen unverändert. Jedoch rückt die Stromdichte von Ir näher an die Stromdichten von Cu, Pd und Pt heran.

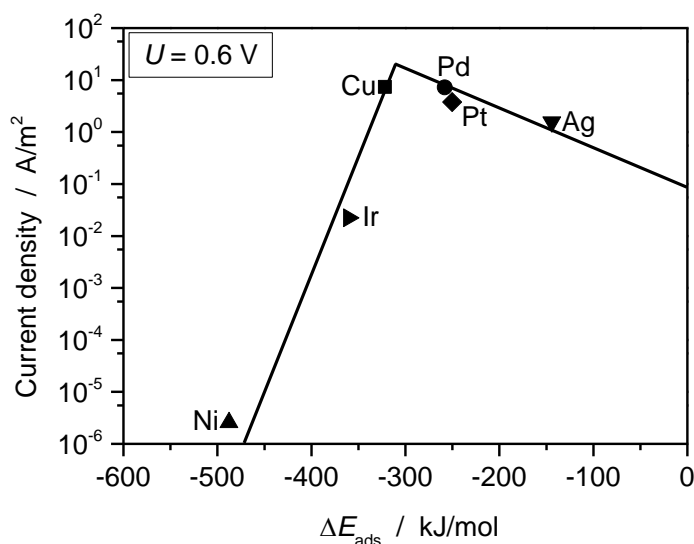


Abbildung 5-18: Stromdichten verschiedener Metalkatalysatoren über der Sauerstoffadsorptionsenergie bei einer Zellspannung von 0.6 V (logarithmische Darstellung); „Volcano“-Verlauf der Stromdichten gekennzeichnet durch schwarze Linie.

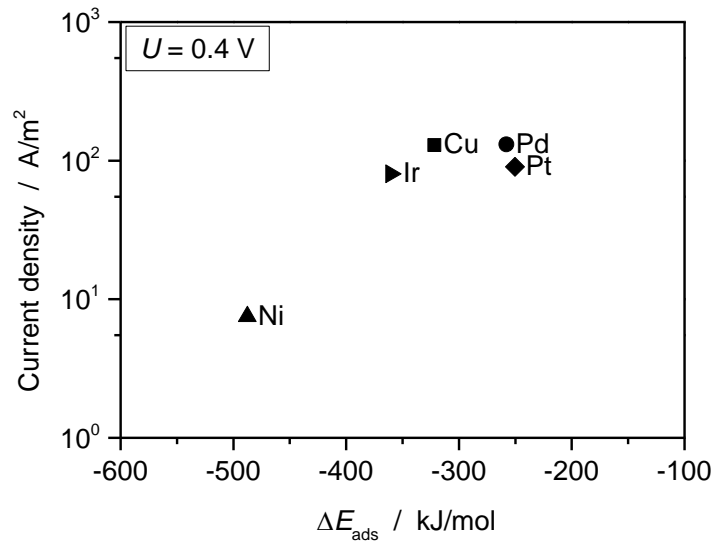


Abbildung 5-19: Stromdichten verschiedener Metallkatalysatoren über der Sauerstoffadsorptionsenergie bei einer Zellspannung von 0.4 V (logarithmische Darstellung).

Insgesamt konnten wir feststellen, dass im oberen Potenzialbereich von 0.8 V Cu die höchste Aktivität besitzt. Für Zellspannungen von 0.6 und 0.4 V haben Pd und Pt vergleichbare Aktivitäten wie Cu. Auch in der Literatur [38, 39] wurde gezeigt, dass Pd- und Pt-Legierung mit Cu die Aktivität der Sauerstoffreduktionsreaktion erhöhen.

Vergleicht man die Stromdichten bei 0.8 V (Abbildung 5-17), 0.6 V (Abbildung 5-18) und 0.4 V (Abbildung 5-19), so erhalten wir bei einer Zellspannung von 0.6 V den typischen „Volcano“-Verlauf der Stromdichten. Bei einem Zellpotenzial von 0.8 V steigen die Stromdichten von Rh über Ir bis hin zu Cu zwar „linear“ an. Im Bereich höherer Sauerstoffbindungsenergien nimmt die Stromdichte hingegen von Cu über Pd nach Pt ab und steigt dann für Ag wieder stark an. Dadurch folgen die Ströme nicht dem typischen Volcano-Verlauf. Im Bereich kleiner Zellpotenzial von 0.4 V konnten wir die Stromdichte für Ag nicht berechnen.

Stellen wir unseren „Volcano-Plot“ für eine Zellspannung von 0.6 V dem „Volcano-Plot“ in Abbildung 3-2, den Nørskov et al. [6] durch einfache kinetische Abschätzungen erhalten haben, gegenüber, kommen wir zu anderen Ergebnissen. Bei uns besitzt nicht Pt die höchste Aktivität, sondern Cu. Auch die Stromdichte von Pd ist größer als die Stromdichte von Pt.

Qualitative Aussagen über die Aktivitäten verschiedener Katalysatoren mit Hilfe von einfachen kinetischen Abschätzungen, wie sie in der Literatur oft zu finden sind, genügen also nicht. Vielmehr müssen, wie hier gezeigt, detaillierte elementarkinetische Simulationen durchgeführt werden, die Konzentrationen, Oberflächenbelegungen und verschiedene Zellspannungen berücksichtigen. Damit können bessere qualitative Aussagen im Bezug auf die Katalysatoraktivität getroffen werden.

5.3 Reaktionsmechanismus nach Anderson et al.

Mit dem Reaktionsmechanismus nach Anderson et al. [4] wollen wir das Verhalten einer Metall-Luft-Batterie am Beispiel des Systems Lithium-Sauerstoff untersuchen. Hierzu verwenden wir die Reaktionsgleichungen 1-8 aus Tabelle 4-7. Die thermodynamischen und kinetischen Parameter haben wir in

Kapitel 4.3 ermittelt. Als Gegenelektrode wurde nun die Lithium-Metall-Elektrode gewählt (siehe Kapitel 4.5). Der Elektrolyt ist alkalisch und hat zu Beginn einen pH-Wert von 14. Mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten haben wir eine reale Mischung berücksichtigt (Parameter siehe [7]). Um Überspannungen an der Lithium-Metall-Elektrode möglichst klein zu halten, haben wir auch hier die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Protonenbildungsreaktion entsprechend gewählt. Des Weiteren kann in unserer Simulation festes $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ oberhalb der Löslichkeit von $\sim 5.3 \text{ mol}_{\text{Li}^+}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ ausfallen (Parameter siehe [7]).

5.3.1 Strom-Spannungs-Kennlinie

Zur elementarkinetischen Simulation der Strom-Spannungs-Kennlinie der kathodischen Halbzelle haben wir wiederum den Wasservorrat im System so angepasst, dass die Wasserkonzentration während der Reaktion sich nicht ändert. Des Weiteren haben wir die Diffusionskonstanten so gewählt, dass die Konzentrationen konstant bleiben. In Abbildung 5-20 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie der Lithium-Sauerstoff-Batterie dargestellt.

Die Leerlaufspannung (OCV) gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V. Auch hier beziehen wir die Ströme wieder auf die Elektrodenoberfläche. Schon bei einer Zellspannung von $\sim 3.25 \text{ V}$ beträgt der Stromfluss etwa 1 A/m^2 . Für ein Zellpotenzial von $\sim 3.05 \text{ V}$ beträgt die Stromdichte circa 6000 A/m^2 . Im Vergleich zum sauren Elektrolyt (siehe Kapitel 5.1.2) fließt also im Alkalischen schon bei geringeren Überspannungen Strom. Um im Sauren einen Stromfluss von 1 A/m^2 zu erreichen, ist eine Überspannung von $\sim 0.5 \text{ V}$ notwendig. Im Alkalischen sind hingegen $\sim 0.2 \text{ V}$ notwendig. Auch in der Literatur [28] wird angegeben, dass die Aktivität der Sauerstoffreduktion an Pt im Alkalischen größer ist als im Sauren.

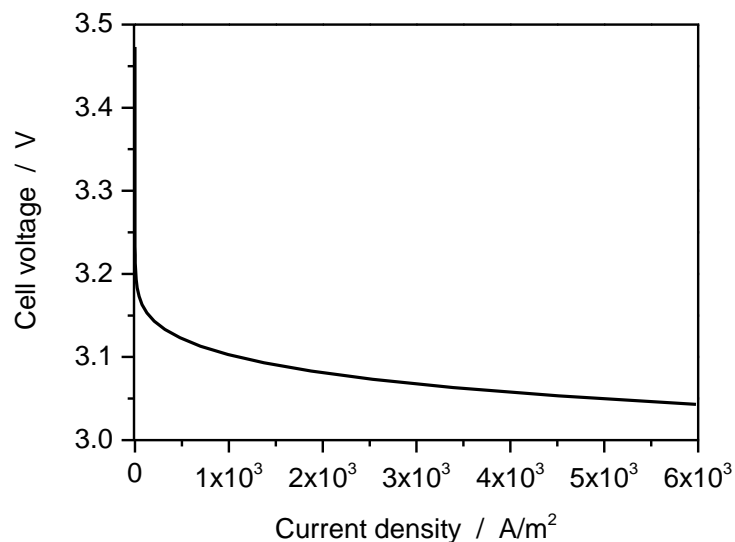


Abbildung 5-20: Strom-Spannungs-Kennlinie der Lithium-Sauerstoff-Batterie durch elementarkinetische Simulation; OCV gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V (lineare Darstellung).

Betrachten wir den logarithmischen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 5-21, können wir erkennen, dass die Zellspannung über der Stromdichte bis zu einer Spannung von $\sim 3.15 \text{ V}$ „linear“ abfällt. Unterhalb von 3.15 V fällt die Spannung nicht mehr „linear“ über dem Strom ab.

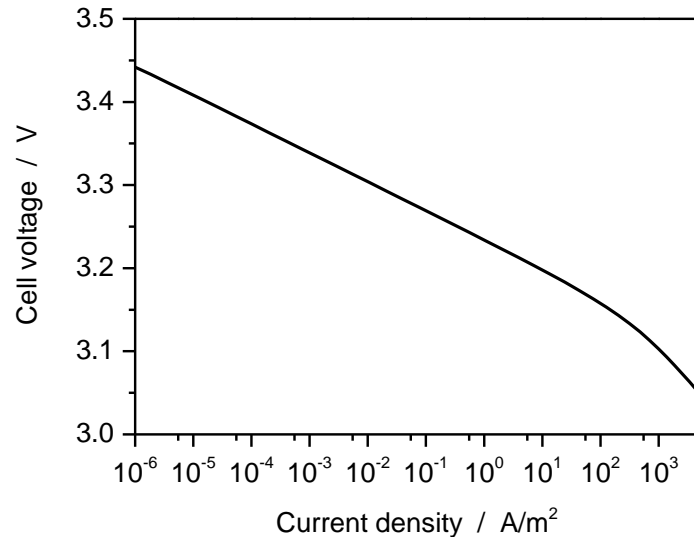


Abbildung 5-21: Strom-Spannungs-Kennlinie der Lithium-Sauerstoff-Batterie durch elementarkinetische Simulation; OCV gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V (logarithmische Darstellung).

In Abbildung 5-22 sind die Dissoziationsreaktionen von O_2^-* sowie O_2^* dargestellt. Wir sehen, dass der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 5-21 auf die Reaktionsrate der O_2^-* -Dissoziation zurückzuführen ist. Hierbei steht die Dissoziationsrate von O_2^-* für den OO^- -Mechanismus und die Dissoziationsrate von O_2^* für den OO -Mechanismus.

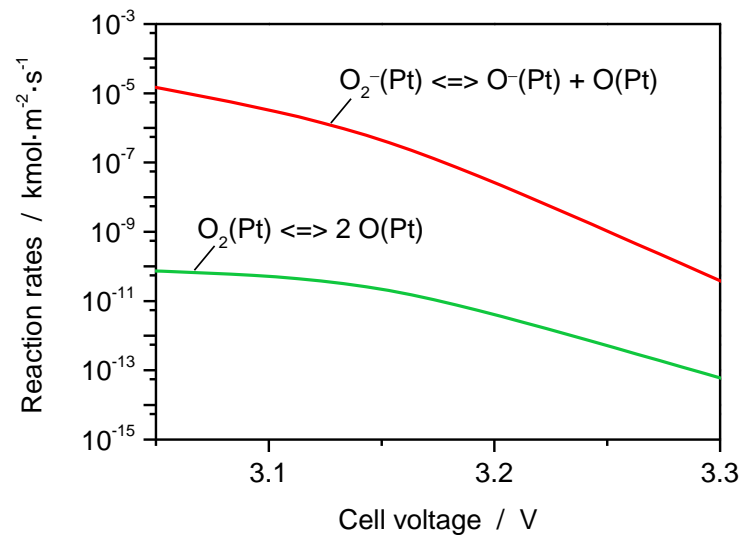


Abbildung 5-22: Reaktionsraten über der Zellspannung für die repräsentativen Reaktionen der zwei Mechanismen OO sowie OO^- (Dissoziationsreaktion des jeweiligen Mechanismus).

Wir können erkennen, dass die Sauerstoffreduktion im Alkalischen bevorzugt über den OO^- -Mechanismus abläuft, da die Reaktionsrate der O_2^-* -Dissoziation im betrachteten Potenzialbereich um mehrere Größenordnungen über der Reaktionsrate der O_2^* -Dissoziation liegt.

Die Aktivierungsenergie der Dissoziation von O_2^* ist mehr als sechsmal so hoch wie die Aktivierungsenergie der Dissoziation von O_2^-* (siehe Tabelle 4-7). Dadurch wird der OO^- -Mechanismus

begünstigt. Auch die Reaktionsbarriere der Reduktion von O_2^* zu O_2^{*-} liegt unterhalb der Aktivierungsenergie der O_2^* -Dissoziation (siehe ebenfalls Tabelle 4-7). Die O_2^{*-} -Dissoziationrate steigt analog zur Strom-Spannungs-Kennlinie in Abbildung 5-21 für Zellspannungen bis 3.15 V „linear“ an, bevor sie unterhalb von 3.15 V abflacht. Der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie wird also durch den OO^- -Mechanismus festgelegt. Damit bestätigt sich, dass Anderson et al. nur diesen berücksichtigen.

In Abbildung 5-23 sind die Reaktionsraten der Adsorptionsreaktion von Sauerstoff sowie der Wasserdesorption über der Zellspannung abgebildet. Die Sauerstoffadsorptionsrate folgt dabei ebenfalls dem Verlauf der O_2^{*-} -Dissoziation in Abbildung 5-22, da fast der gesamte adsorbierte Sauerstoff entlang des OO^- -Mechanismus weiterreagiert. Die Desorptionsrate von Wasser liegt hingegen doppelt so hoch wie die Adsorptionsrate von Sauerstoff, da aus einem Sauerstoffmolekül zwei Wassermoleküle entstehen.

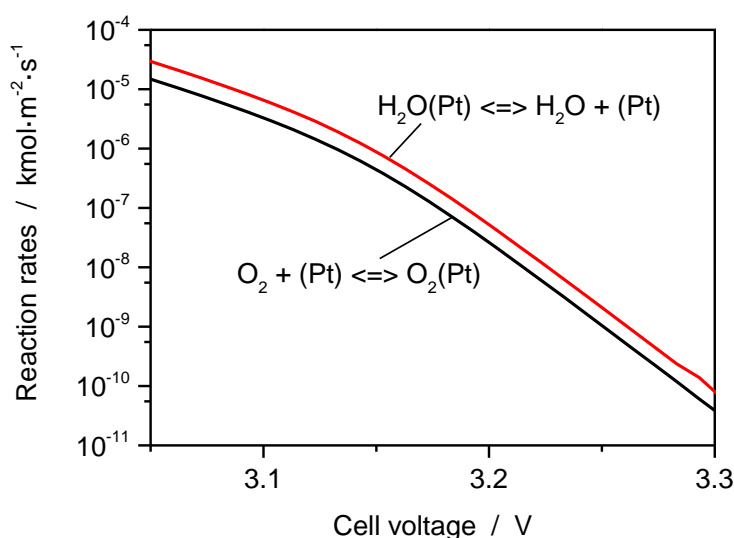


Abbildung 5-23: Reaktionsraten der Ad- und Desorptionsreaktionen über der Zellspannung (Sauerstoffadsorption sowie Wasserdesorption).

Anhand der Reduktionsrate von HO^* zu H_2O^* in Abbildung 5-24 können wir erkennen, dass diese dem Verlauf der Wasserdesorptionsrate in Abbildung 5-23 folgt. Die Sauerstoffreduktion läuft immer über die Reduktion von HO^* zu H_2O^* ab, weshalb die beiden Raten gleich sind. Außerdem liegt die Reduktionsrate der Spezies HO^* doppelt so hoch wie alle anderen Reduktionsraten in Abbildung 5-24. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Sauerstoffreduktion fast ausschließlich über den OO^- -Mechanismus abläuft. Hierzu muss zunächst O_2^* reduziert werden, weshalb die Reaktionsrate der Reduktion zu O_2^{*-} nur halb so groß ist wie die Reduktionsrate von HO^* . Anschließend dissoziiert O_2^{*-} in O^{*-} sowie O^* , wodurch eine „Hälfte“ über den Protonentransfer an O^{*-} und die andere „Hälfte“ über die Reduktion von O^* weiterreagiert. Aus beiden Reaktionsschritten resultiert die Oberflächenspezies HO^* , weshalb die Summe der beiden Reaktionsraten der Reaktionsrate der HO^* -Reduktion entspricht.

In Abbildung 5-25 haben wir den Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über dem Zellpotenzial linear dargestellt. Für hohe Zellspannungen > 3.25 V ist die Oberfläche komplett mit O^* geblockt und die Sauerstoffreduktion läuft nur sehr langsam ab. Hier limitiert der Reduktionsschritt von O^* zu HO^* die Sauerstoffreduktion.

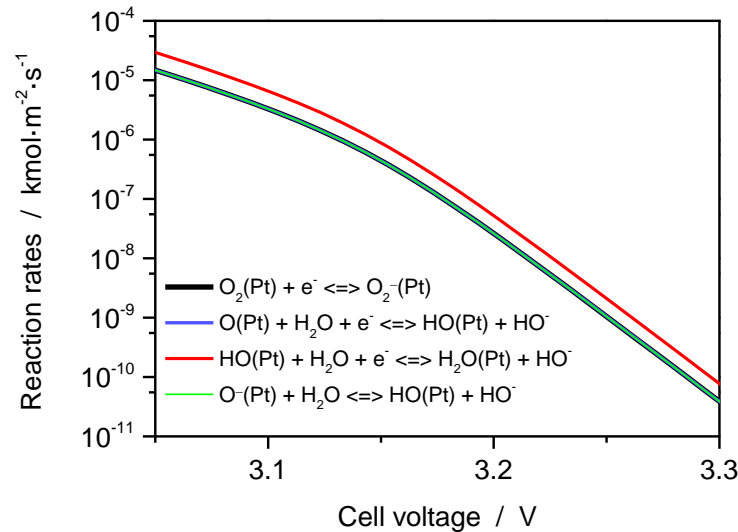


Abbildung 5-24: Raten der Reduktionsreaktionen sowie des Protonentransfers an O^- über der Zellspannung.

Mit abnehmender Spannung steigt die Belegung von geladenem atomaren Sauerstoff O^{*-} immer weiter an, bis unterhalb von 3.05 V die Oberfläche fast komplett mit O^{*-} belegt ist. Hier limitiert der Protonentransfer an O^{*-} die Sauerstoffreduktion.

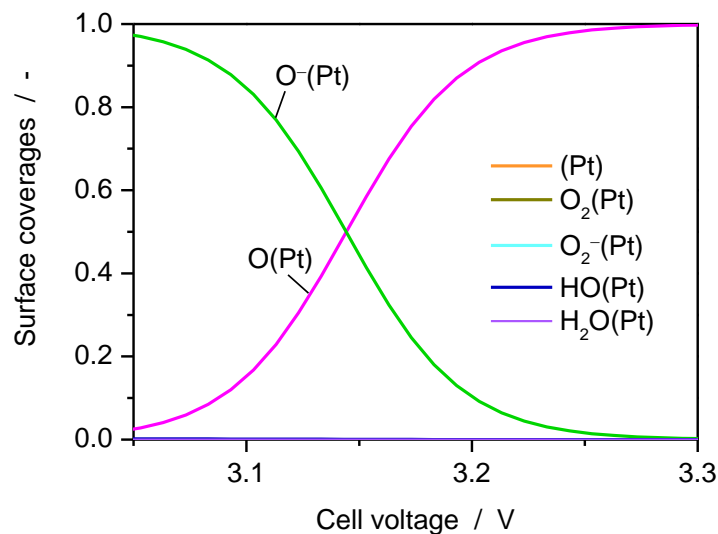


Abbildung 5-25: Linearer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.

In der Realität würde eine vollständige Belegung der Oberfläche mit negativen O^{*-} -Teilchen niemals stattfinden. O^{*-} -Teilchen würden sich gegenseitig abstoßen. Die oberflächenbedeckungsabhängigen Wechselwirkungsenergien (siehe Kapitel 4.4), die wir implementiert haben, müssten für geladene Teilchen erhöht werden.

In Abbildung 5-26 ist der Verlauf der Oberflächenbelegungen über dem Zellpotenzial logarithmisch abgebildet. Wir sehen, dass nicht nur die Belegung von O^{*-} mit abnehmender Zellspannung ansteigt, sondern auch die Belegung aller anderen Oberflächenspezies zunimmt. Die Oberflächenbelegungen

von HO^* und O_2^* liegen aber auch für eine Spannung von 3.05 V unter 1 %. Die Belegungen der Spezies * und H_2O^* sind sogar noch geringer.

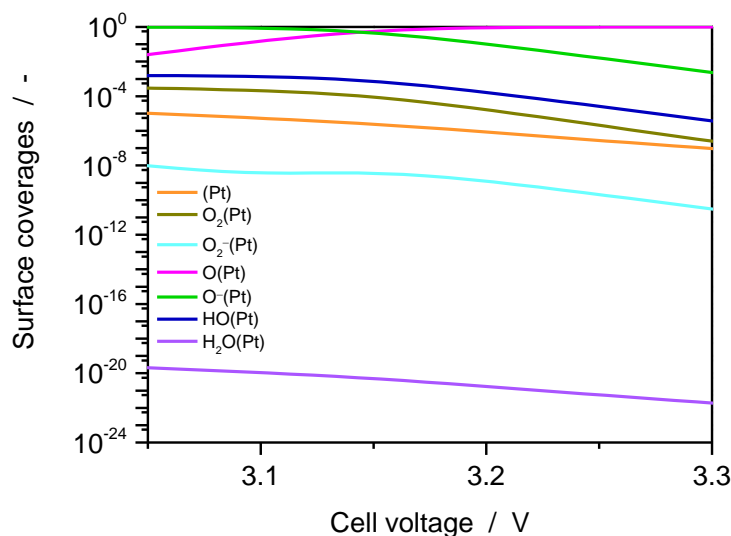


Abbildung 5-26: Logarithmischer Verlauf der Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies über der Zellspannung.

5.3.2 Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie

Um die Entladung einer Lithium-Sauerstoff-Batterie zu simulieren, haben wir die Dicke der Lithium-Metall-Elektrode zu $1\text{ }\mu\text{m}$ gesetzt. Die Dicke der Pt-Kathode beträgt $500\text{ }\mu\text{m}$. Die Länge des Elektrolyts von Kathode zu Anode beträgt $100\text{ }\mu\text{m}$. Auch die Diffusion spielt nun eine Rolle. Die Diffusion von Spezies in Lösung haben wir mit der „Concentrated Solution Theory“ berücksichtigt (siehe Anhang A.6). Alle hierzu benötigten Parameter haben wir aus [7] entnommen. Sauerstoff wird hier nicht direkt aus der Gasphase bezogen, sondern zunächst im Elektrolyt gelöst.

Um das Verhalten der Lithium-Luft-Batterie im alkalischen Medium während der Entladung mit einer Stromdichte von 0.2 A/m^2 zu untersuchen, wurde eine transiente Simulation durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5-27 dargestellt. Die Stromdichte ist hier wieder auf die Elektrodenoberfläche bezogen. Ab einer Zellspannung von $\sim 3.25\text{ V}$ fließt ein Strom von 0.2 A/m^2 . Danach fällt die Zellspannung bis zu einer Zeit von circa $1.8 \cdot 10^5\text{ s}$ (50 h) weiter ab, bevor sie anschließend einem nahezu konstanten Verlauf folgt und bei etwa $4.5 \cdot 10^5\text{ s}$ (125 h) steil abfällt. Während der Entladung findet das Aussalzen von LiOH statt.

Bis $1.8 \cdot 10^5\text{ s}$ steigt die mittlere Molalität von Li^+ an, bis die Ausfallgrenze von festem $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 5.3\text{ mol}_{\text{Li}^+}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) erreicht ist. In diesem Bereich steigt auch die Konzentration von HO^- , was sich auf die Reaktionsraten auswirkt, an denen das Hydroxidion beteiligt ist. Dadurch kann das Abfallen der Zellspannung in diesem Bereich erklärt werden. Ab $1.8 \cdot 10^5\text{ s}$ verändert sich die Molalität von Li^+ nicht mehr, da das an der Anode neu gebildete Li^+ zusammen mit HO^- sofort ausfällt. Der mittlere Volumenanteil von festem $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ über der Batterielänge steigt deshalb in diesem Bereich auf bis zu etwa 0.15 an. Unsere Simulationen haben auch gezeigt, dass der Volumenanteil von festem $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hin zur Anode zunimmt, somit nicht zwangsweise die Poren der Kathode verstopft. Dies führt aber dazu, dass sich festes $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor der Anode ansammelt und Li^+ daran hindert zur Ka-

thode zu diffundieren. Nach $\sim 4.5 \cdot 10^5$ s hat sich so viel $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor der Anode angesammelt, wodurch die Spannung stark abfällt und dies somit zum Ende der Entladung führt.

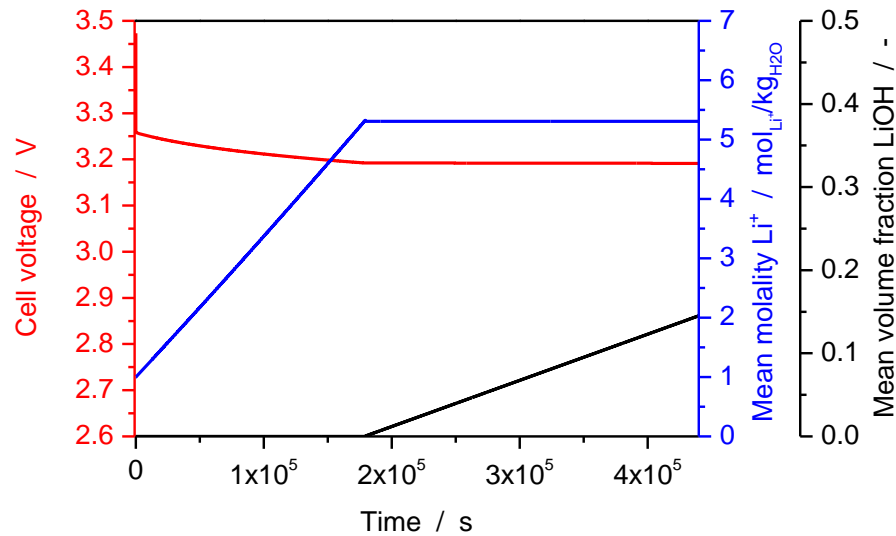


Abbildung 5-27: Zellspannung, mittlere Molalität sowie mittlerer Volumenanteil von LiOH über der Länge der Batterie während der Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie mit einer Stromdichte von 0.2 A/m^2 ; OCV gegenüber der Lithium-Metall-Elektrode beträgt 3.47 V .

In Abbildung 5-28 sind die Oberflächenbelegungen der Spezies O^* , O^{*-} , HO^* , O^* , H_2O^* , O_2^* und O_2^{*-} über der Entladezeit zu sehen.

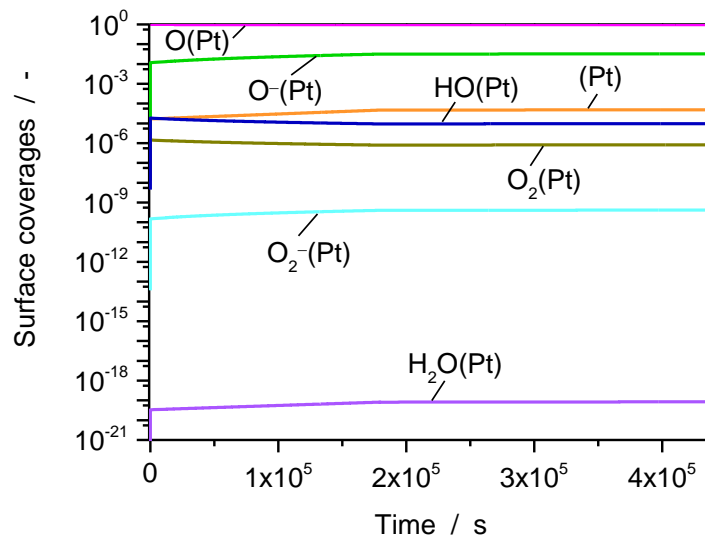


Abbildung 5-28: Oberflächenbelegungen aller Oberflächenspezies während der Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie mit einer Stromdichte von 0.2 A/m^2 (logarithmischer Verlauf).

Die Oberfläche ist während der Entladung mit 0.2 A/m^2 komplett bedeckt. Dabei entfällt fast alles auf die Spezies O^* (vergleiche Abbildung 5-25 bei 3.25 V). Für einen Strom von 0.2 A/m^2 können wir also die Oberflächenbelegungen der geladenen Spezies O^{*-} und O_2^{*-} vernachlässigen. Dadurch spielt auch die elektrostatische Abstoßung keine Rolle mehr und die Wechselwirkungsenergien können wie in Kapitel 4.4 berücksichtigt werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Sauerstoffreduktion ist Bestandteil vieler Anwendungen. Die Anwendungen reichen von der Sensorik über Oxidationsvorgänge bis hin zu Brennstoffzellen oder Metall-Luft-Batterien. Unter den Metall-Luft-Batterien ist gegenwärtig die wiederaufladbare Lithium-Luft-Batterie in den Fokus der Forschung gerückt, da diese unter den Metall-Luft-Systemen die größte theoretische Energiedichte aufweist. Außerdem konnte im Umgang mit Lithium-Batterien schon viel Erfahrung gesammelt werden. Bis jedoch mit Lithium-Luft-Batterien im Automobilbereich eine Fahrstrecke von 500 km erreicht werden kann, ist es noch ein langer Weg. Von einer guten Zyklisierbarkeit sind diese Systeme noch weit entfernt, da durch irreversible Reaktionen Materialien in der Batterie zersetzt werden. Dies ist insbesondere im aprotischen Elektrolyt der Fall, weswegen wir uns auf den wässrigen Elektrolyt konzentriert haben. Außerdem wird in der Literatur die Sauerstoffelektrode für hohe Überspannungen in Metall-Luft-Systemen verantwortlich gemacht. Um Vorgänge wie die Zersetzung von Aktivmaterialien oder hohe Überspannungen zu reduzieren, ist es also unabdingbar die ablaufenden Reaktionen besser zu verstehen.

Anhand von elementarkinetischen Simulationen haben wir deshalb die Sauerstoffreduktion im Allgemeinen sowie das System Lithium-Luft untersucht. Hierzu haben wir die Softwareumgebung DENIS (Detailed Electrochemistry and Numerical Impedance Simulation) verwendet. In Kapitel 2 wurden die für uns relevanten Modellgleichungen elektrochemischer Systeme, welche in DENIS und Cantera hinterlegt sind, dargestellt. Näher betrachtet haben wir die Modellgleichungen der Reaktionskinetik, da diese für unsere elementarkinetischen Simulationen eine wichtige Rolle spielen. In unserem Fall ist die Modellierung der Reaktionskinetik thermodynamisch konsistent, d.h. das Verhältnis aus Vorwärtsreaktionskonstante zu Rückwärtsreaktionskonstante wird durch die Thermodynamik festgelegt. Zur Beschreibung der Oberfläche haben wir die „mean-field“ Theorie verwendet. Die Oberfläche wird dabei nicht detailliert aufgelöst und es wird angenommen, dass die Oberfläche an jedem Punkt dieselben Oberflächenkonzentrationen besitzt.

Anschließend haben wir uns in Kapitel 3 anhand von bereits existierenden Reaktionsmechanismen aus der Literatur ein genaueres Bild der Sauerstoffreduktion im wässrigen Elektrolyt gemacht. In der Literatur finden sich viele verschiedene Mechanismen, die z.B. Transportvorgänge berücksichtigen, die Oberflächenstruktur auflösen oder nur für einen bestimmten pH-Wert gelten. Für unsere elementarkinetischen Simulationen haben wir zwei Reaktionsmechanismen aus der Literatur ausgewählt. Entscheidend für die Auswahl war, dass thermodynamische sowie kinetische Parameter gegeben sind. Außerdem sollte der Mechanismus möglichst allgemein sein. Der Reaktionsmechanismus nach Jacob et al. [1, 2, 3] ist allgemein gehalten und beinhaltet Angaben thermodynamischer sowie kinetischer Daten. Der Mechanismus gilt im wässrig sauren Elektrolyt. Jacob et al. unterscheiden zwischen drei verschiedenen Reaktionspfaden, dem OO-, OOH-, sowie dem HOOH-Pfad. Läuft die Reaktion über den OO- und/oder den OOH-Reaktionspfad, findet eine vollständige Reduktion statt. Läuft die Reakti-

on hingegen über den HOOH-Pfad, kann H_2O_2 desorbieren. Ist dies der Fall, werden nur zwei Elektronen übertragen. Des Weiteren berücksichtigen Jacob et al., dass Reduktionsschritte entweder nach einem Eley-Rideal- (ER) oder einem Langmuir-Hinshelwood-Schritt (LH) ablaufen können. Der zweite Reaktionsmechanismus gilt im Alkalischen, vorgeschlagen wird dieser von Anderson et al. [4]. Die Sauerstoffreduktion findet nur entlang eines Reaktionspfads statt, dem OO^- -Pfad. Dieser ist vergleichbar mit dem OOH-Reaktionspfad nach Jacob et al., nur entsteht hier im ersten Reduktionsschritt kein adsorbiertes HO_2^* , sondern ein gebundenes Sauerstoffanion O_2^-* . Thermodynamische sowie kinetische Parameter haben Anderson et al. ebenfalls aus DFT-Berechnungen ermittelt.

Nachdem wir in Kapitel 3 zwei Reaktionsmechanismen aus der Literatur ausgewählt haben, erfolgte in Kapitel 4 die Berechnung aller Werte, die wir für unsere elementarkinetischen Simulationen benötigten. Dazu gehörten präexponentielle Faktoren, die Standard-Gibbsenthalpien der Oberflächenspezies, die Aktivierungsenergien sowie die Symmetriefaktoren elektrochemischer Reaktionen. Präexponentielle Faktoren haben wir mit der Theorie des Übergangszustands nach Eyring ermittelt. Für den Reaktionsmechanismus im Säuren (Jacob et al.) konnten wir alle benötigten Werte aus den in [1, 2, 3] gegebenen Daten bestimmen. Mit Hilfe von Energieangaben für adsorbiertes O^* sowie adsorbiertes HO^* an verschiedenen Metallen [6] haben wir außerdem alle Standard-Gibbsenthalpien, die für den allgemeinen Reaktionsmechanismus benötigt werden, ermittelt. Damit konnten wir den Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren (Ag, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt und Rh) untersuchen. Aus den thermodynamischen sowie kinetischen Angaben nach Anderson et al. konnten hingegen nicht alle benötigten Parameter berechnet werden. Deswegen haben wir für diesen Reaktionsmechanismus die Standard-Gibbsenthalpien von O_2^* , O^* , HO^* und H_2O^* nach Jacob et al. verwendet. Die Energien von O_2^-* sowie O^-* haben wir mit Angaben nach Anderson et al. und Angaben nach Jacob et al. bestimmt. Für Reaktionen, für die Anderson et al. keine Aktivierungsenergien oder Symmetriefaktoren aufgeführt haben, wurden die nach Jacob et al. ermittelten Werte verwendet. Außerdem haben wir den Reaktionsmechanismus im Alkalischen erweitert, indem wir die Dissoziationsreaktion von O_2^* hinzugefügt haben. Die Oberflächenbedeckungsabhängigkeit der Standard-Gibbsenthalpien haben wir mittels Daten aus der Literatur [5] berücksichtigt. Betrachtet wird hier adsorbierter atomarer Sauerstoff, dessen Bindungsenergie sich in Abhängigkeit der Sauerstoffbelegung θ_{O^*} um $+120 \text{ kJ/mol} \cdot \theta_{\text{O}^*}$ verändert. Jeder Oberflächenspezies haben wir diesen Energieterm hinzugefügt.

In Kapitel 5 wurden die Ergebnisse, welche wir durch elementarkinetische Simulationen mit den in Kapitel 4 berechneten Werten erhalten haben, dargestellt und diskutiert. Unsere Ergebnisse beruhen dabei nicht nur auf thermodynamischen Abschätzungen wie sie in der Literatur oft zu finden sind, sondern wir berücksichtigen auch den Konzentrationseinfluss im Bulk sowie auf der Oberfläche. Beim Reaktionsmechanismus nach Jacob et al. haben wir als Gegenelektrode die Wasserstoffelektrode verwendet. Diffusion wird nicht berücksichtigt. Außerdem wird eine ideale Mischung mit einem pH-Wert von null angenommen. Die Temperatur beträgt 298.15 K .

Wir haben gezeigt, dass je nach betrachtetem Potenzial die Sauerstoffreduktion über unterschiedliche Reaktionspfade abläuft. Im Potenzialbereich von $1.23 - 0.5 \text{ V}$ läuft die Sauerstoffreduktion über den OO-Mechanismus. Ab einer Spannung von etwa 0.5 V nimmt der Einfluss des OOH- sowie des HOOH-Mechanismus immer mehr zu. Im Potenzialbereich von $0.4 - 0.3 \text{ V}$ läuft die Sauerstoffreduktion dann über alle drei Mechanismen, wobei der OOH-Mechanismus dominiert. Für niedrige Spannungen $< 0.3 \text{ V}$ findet die Sauerstoffreduktion dann fast ausschließlich entlang des HOOH-Mechanismus statt, welcher in einer unvollständigen Reduktion resultieren könnte. Betrachten wir die Oberflächenbelegungen, ist die Oberfläche für Potentiale $> 0.9 \text{ V}$ komplett mit O^* verblockt. Erst unterhalb von 0.9 V nimmt die Oberflächenbelegung von O^* ab und der Stromfluss setzt ein.

Unsere elementarkinetischen Simulationen haben also gezeigt, dass die Sauerstoffreduktion im Potenzialbereich von 0.9 - 0.4 V betrieben werden sollte. Außerdem konnten wir unseren Ergebnissen entnehmen, dass die Sauerstoffreduktion ausschließlich über Reduktionsschritte nach ER abläuft. Des Weiteren haben die elementarkinetischen Simulationen der Katalysatormaterialien (Ag, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt und Rh) für verschiedene Potenziale gezeigt, dass Cu die höchste Aktivität besitzt. Im Potenzialbereich 0.6 - 0.4 V erreichen Pd und Pt vergleichbare Aktivitäten wie Cu. In der Literatur besitzt Cu jedoch eine geringere Aktivität als Pt und Pd.

Für die Halbzellreaktion der Sauerstoffelektrode im Alkalischen (Anderson et al.) haben wir wiederum keine Diffusion berücksichtigt. Der Elektrolyt hat einen pH-Wert von 14. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sauerstoffreduktion im Alkalischen ausschließlich über den OO^- -Pfad abläuft. Strom fließt im Vergleich zu den Ergebnissen im Säuren schon bei geringeren Überspannungen. Für hohe Potenziale ist die Oberfläche komplett mit O^* geblockt. Fällt die Spannung, steigt die Belegung von O^* auf hohe Werte an. Hier können unsere oberflächenbedeckungsabhängigen Wechselwirkungsenergien nicht mehr verwendet werden, da diese die Abstoßung gleicher Ladungen nicht berücksichtigen.

Außerdem haben wir den Reaktionsmechanismus im alkalischen Elektrolyt in ein detailliertes Modell einer Lithium-Sauerstoff-Batterie integriert, um die Halbzellreaktion der Sauerstoffelektrode sowie das Entladeverhalten bei einer Stromdichte von 0.2 A/m^2 (bezogen auf die Elektrodenoberfläche) zu untersuchen. Anhand von Aktivitätskoeffizienten wird eine reale Mischung berücksichtigt. Die Diffusion in Lösung wird mit der „Concentrated Solution Theory“ beschrieben. Li^+ bildet zusammen mit HO^- Lithiumhydroxid (LiOH), welches als Feststoff ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) ausfallen kann. Alle hierzu benötigten Parameter haben wir aus [7] entnommen.

Unsere Ergebnisse für die Entladung der Lithium-Sauerstoff-Batterie haben gezeigt, dass die Konzentrationen von Li^+ und HO^- ansteigen, bis nach etwa 50 h und einer mittleren Li^+ -Molalität von $\sim 5.3 \text{ mol}_{\text{Li}^+}/\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ die Ausfallgrenze von LiOH erreicht ist. Danach fällt festes $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ aus und verteilt sich im Elektrolyt. Festes $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ lagert sich im Porenraum der Anode an und führt dazu, dass die Entladung nach 125 h beendet ist. Außerdem können wir unseren Ergebnissen entnehmen, dass für eine Entladestromdichte von 0.2 A/m^2 die Oberfläche vollständig mit O^* belegt ist.

Zusammenfassend konnten wir also die verschiedenen Mechanismen der Sauerstoffreduktion sowie die Belegung der Oberfläche untersuchen, was uns dabei hilft, die Sauerstoffreduktion besser zu verstehen. Nicht vergessen dürfen wir dabei aber, dass alle in unserer Arbeit verwendeten thermodynamischen Parameter auf DFT-Berechnungen basieren. Quantitative Aussagen sind nicht möglich, da diese Werte nur teilweise mit experimentellen Daten verglichen wurden. Jacob et al. haben hierfür experimentelle Daten in der Gasphase verwendet. Die Energien der Flüssigphase wurden hingegen nicht mit experimentellen Daten überprüft. Wie genau können diese Energien also die Wirklichkeit beschreiben? Des Weiteren liegen DFT-Rechnungen Vereinfachungen zugrunde, von denen auch nicht bekannt ist, wie gut diese die Realität wiedergeben. Jacob et al. haben z.B. die elektrochemische Umgebung zunächst nicht berücksichtigt. Erst nachdem die Energien ermittelt wurden, wurde der Einfluss des elektrischen Potentials durch Addition des Terms $+ze\Delta\phi$ berücksichtigt. Für zukünftige Arbeiten sollten also die thermodynamischen Daten aus den DFT-Rechnungen mit experimentellen Daten verglichen werden, die mit den Umgebungsbedingungen der Simulation übereinstimmen.

Ausblickend ergibt sich noch weiterer Forschungsbedarf. Unsere thermodynamischen Daten haben wir nicht in einen Enthalpieterm und einen Entropieterm aufgeteilt, sondern wir rechnen mit Gibbsenthalpien für eine Temperatur von 298.15 K. Deshalb sollte das Ziel zukünftiger Arbeiten sein die Gibbsenthalpien in Enthalpie und Entropie zu teilen, damit die Temperaturabhängigkeit mittels Entropien berücksichtigt werden kann. Des Weiteren erfolgte die Beschreibung der

präexponentiellen Faktoren mit der Theorie des Übergangszustands nach Eyring. Für zukünftige Simulationen sollten diese hingegen mit Hilfe von Experimenten ermittelt werden.

Manche Modellansätze, die wir in unserer Modellierung verwenden, sind sehr einfach gehalten. Mit der „mean-field“ Theorie z.B. wird die Oberfläche nicht detailliert aufgelöst. Strukturelle Effekte oder Vorgänge wie die Oberflächendiffusion können deshalb nicht korrekt beschrieben werden. Um den Einfluss solcher Effekte wiederzugeben, müsste ein anderer Ansatz zur Beschreibung der Oberfläche gewählt werden. Außerdem haben wir auch die Oberflächenbedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergien relativ einfach gehalten. Für jede Oberflächenspezies wurde derselbe funktionale Zusammenhang implementiert. Dieser basiert auf makroskopischen Untersuchungen der Oberflächenspezies O^* . Wie verhält sich aber die Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergien anderer Oberflächenspezies, z.B. geladener Spezies, und wie ist der Einfluss lokaler Effekte? Hierzu wären weitere DFT-Rechnungen nötig, was aber mit einem hohen Aufwand verbunden ist.

Das Ladeverhalten sollte auch noch untersucht werden. Dies funktionierte bei uns bisher noch nicht, da die verwendeten Reaktionsmechanismen und thermodynamischen Daten für das Edelmetall Pt gelten. Pt besitzt aber nur im Bezug auf die Sauerstoffreduktionsreaktion eine hohe Aktivität. Deshalb müsste z.B. für Pt-Legierungen, die auch eine hohe Aktivität für die Sauerstoffentwicklungsreaktion besitzen, ein anderer Reaktionsmechanismus verwendet oder der Reaktionsmechanismus an Pt erweitert werden.

Dieser Mechanismus könnte dann in ein detailliertes Modell einer Lithium-Luft-Batterie implementiert werden, mit welchem Entlade- und Ladezyklen diverser Energieanwendungen simuliert werden könnten.

A Anhang

A.1 Reaktionsmechanismen

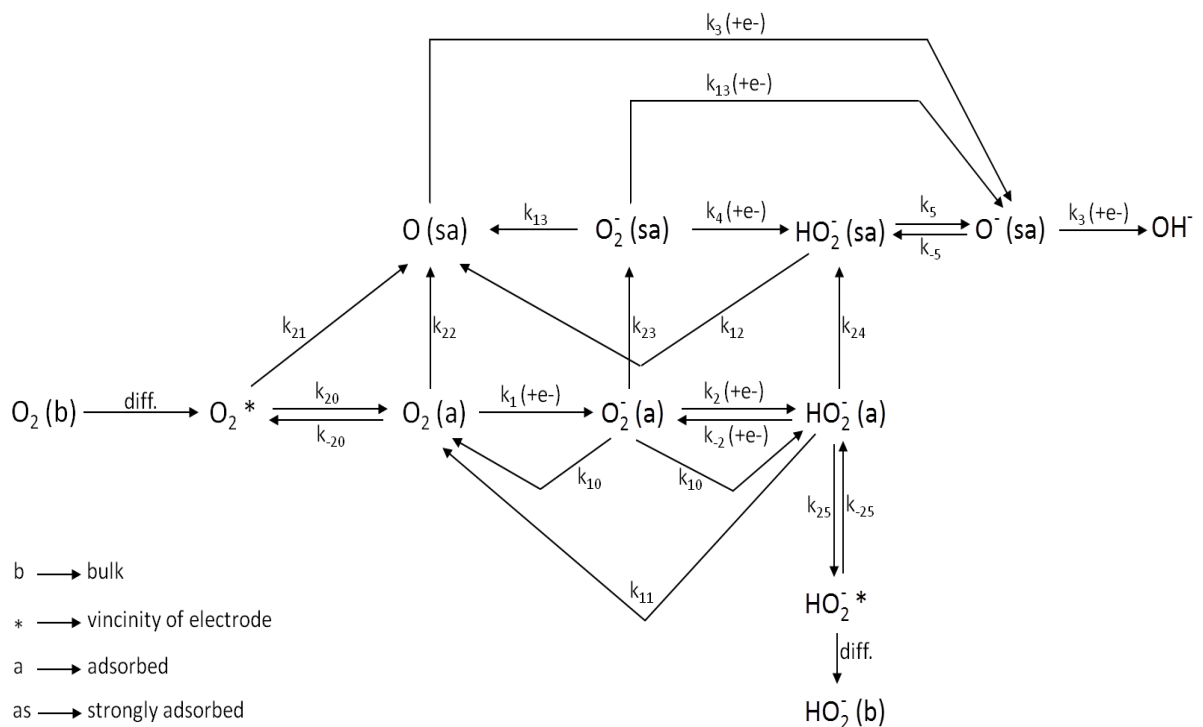


Abbildung A-1: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion im wässrig alkalischen Elektrolyt [28].

Der hier aufgeführte allgemeine Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion im wässrig alkalischen Elektrolyt unterscheidet zwischen normal adsorbierten Spezies sowie stark adsorbierten Spezies und ist in Abbildung A-1 abgebildet. Zu Beginn diffundiert Sauerstoff in die nähere Umgebung der Oberfläche und adsorbiert an dieser. Hier wird zwischen starker und normaler Adsorption unterschieden. Reagiert Sauerstoff entlang des unteren Asts, wird im ersten Schritt ein Elektron übertragen. Daraufhin wird das Peroxid weiter reduziert und kann desorbieren. Die Reduktion entlang des unteren Asts ist jedoch unvollständig, da nur zwei Elektronen übertragen werden. Adsorbierter Sauerstoff sowie die Peroxidspezies können unter gegebenen Bedingungen eine starke Bindung zur Oberfläche ausbilden und „rutschen“ dadurch auf den oberen Ast des Reaktionsmechanismus. Dieser Vorgang wird als irreversibel angenommen. Findet die Reaktion über stark gebundene Teilchen statt, erfolgt

eine vollständige Reduktion mit vier Elektronen. Das Peroxid dissoziiert und kann dadurch zwei weitere Elektronen aufnehmen [28].

A.2 Elektrochemische Doppelschicht Elektrode/Elektrolyt

An der Kathode findet während der Entladung einer elektrochemischen Zelle eine Reduktion statt. Elektronen werden verbraucht und die Kathode lädt sich positiv auf. Die positiv geladene Elektrodenoberfläche zieht Anionen aus der Elektrolytlösung an, welche sich an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auf der Elektrolytseite anlagern (schematische Darstellung einer elektrochemischen Doppelschicht in Abbildung A-2). An der Anode findet hingegen eine Oxidation statt, wodurch sich die Anode negativ auflädt. Kationen werden aus dem Elektrolyt angezogen und es bildet sich ebenfalls eine elektrische Doppelschicht. Diese elektrische Doppelschicht ist auch der Ursprung der Potentialsprünge an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt [14].

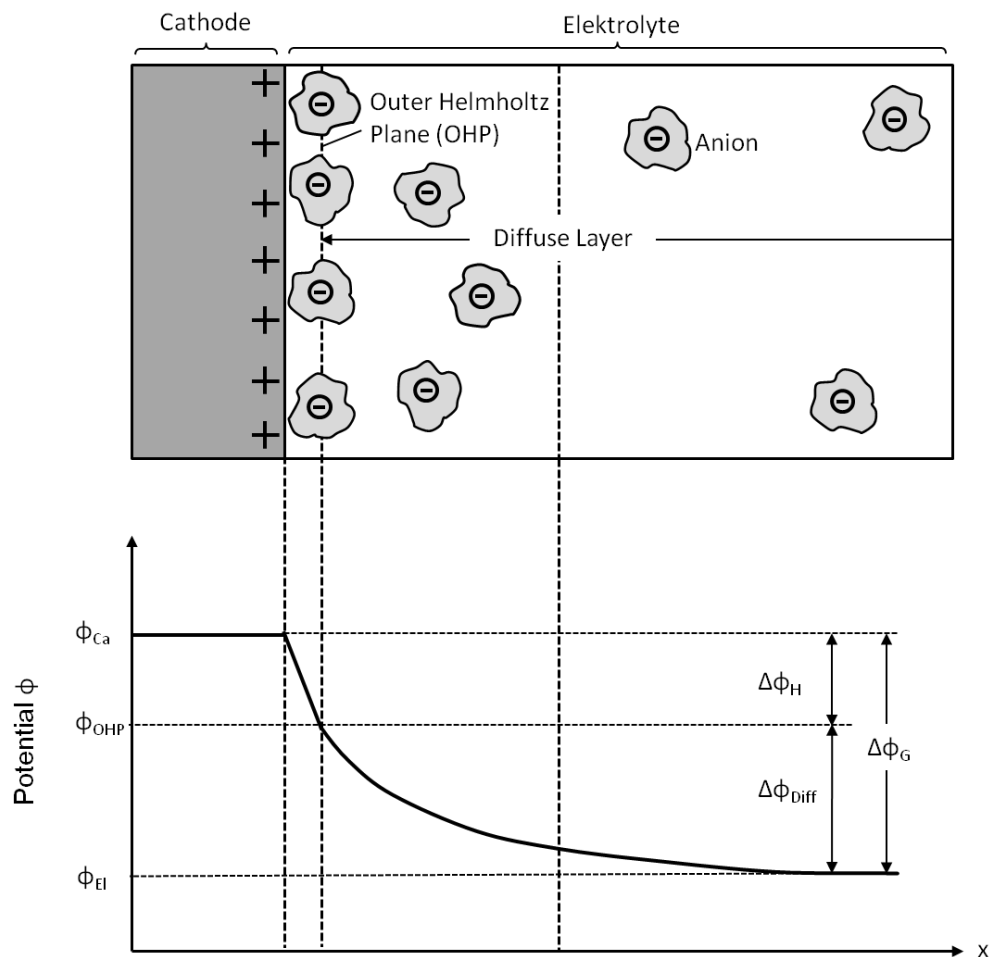


Abbildung A-2: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht während Reduktion an der Kathode; ϕ_{Ca} – Potenzial der Kathode, ϕ_{OHP} – Potenzial der äußeren Helmholtzschicht (OHP), ϕ_{El} – Potenzial des Elektrolyts, $\Delta\phi_H$ – Potentialdifferenz der starren Doppelschicht, $\Delta\phi_{Diff}$ – Potentialdifferenz der diffusen Doppelschicht und $\Delta\phi_G$ – Galvani-Potentialdifferenz [14].

Die elektrische Doppelschicht kann in mehrere Bereiche aufgeteilt werden. Von der Elektrodenoberfläche bis zum Ladungsschwerpunkt der Solvationen erstreckt sich mit *Helmholtz* die „starre“ Doppelschicht. Die Fläche am Ladungsschwerpunkt der Solvationen bezeichnet man als äußere Helmholtz-Fläche. Danach folgt dann die diffusive Doppelschicht, in der das Potential mit steigendem Abstand von der Elektrodenoberfläche bis zum Bulk-Potenzial immer weiter abfällt [14]. Welches Potenzial nun auf eine Spezies wirkt, ist also abhängig davon, wo sich die Spezies befindet. Oberflächenspezies sind sowohl in Kontakt mit der Oberfläche als auch mit dem Elektrolyt. Welches Potenzial auf diese wirkt, ist also nicht eindeutig festgelegt. In unserem Modell haben wir angenommen, dass auf Oberflächenspezies das Potenzial des Elektrolyts wirkt.

Elektrische Energie wird wie bei einem Kondensator in Form von Ladungen gespeichert. Bei einer zeitlichen Änderung der Potentialdifferenz an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt verändert sich auch die Menge an gespeicherten Ladungen und es fließt elektrischer Strom. Dieser durch die elektrochemische Doppelschicht induzierte Strom ergibt sich unter der Annahme idealen kapazitiven Verhaltens zu [18]:

$$i_{\text{dl}}^{\text{A/V}}(t) = A_{\text{dl}}^{\text{A/V}} C_{\text{dl}}(\Delta\phi) \frac{\partial(\Delta\phi)}{\partial t}. \quad (\text{A-1})$$

$A_{\text{dl}}^{\text{A/V}}$ kennzeichnet die Kontaktfläche Elektrode/Elektrolyt. Mit dieser Größe wird auch zwischen flachen und voluminösen bzw. porösen Elektroden unterschieden. $C_{\text{dl}}(\Delta\phi)$ beschreibt die flächenbezogene Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht und ist eine Funktion der Potentialdifferenz $\Delta\phi$. Des Weiteren ist die flächenbezogene Kapazität abhängig von der Temperatur und wird oftmals durch einen empirischen Polynomansatz ermittelt.

A.3 Referenzelektroden

Bezugs- bzw. Referenzelektroden werden immer dann benötigt, wenn das Potenzial einer stromdurchflossenen Einzelelektrode bestimmt werden soll. Zur Messung des Potentials einer stromdurchflossenen Messelektrode darf also nicht die Gegenelektrode gewählt werden, da sich deren Potenzial ebenfalls mit dem Strom ändert. Es wird eine dritte Elektrode gewählt, die als „Nullpunkt“ dient und keiner Strombelastung unterliegt. Häufig verwendete Referenzelektroden sind z.B. Silber-Silberchlorid-, Kalomel- oder Wasserstoff-Elektroden. Das Hauptaugenmerk liegt hier auf den Wasserstoffelektroden, da auf diesen viele Literaturangaben basieren und das hier betrachtete Modell ebenfalls gegen eine Wasserstoffelektrode referenziert wird. Man unterscheidet zwischen zwei Wasserstoffelektroden, der Normal-Wasserstoff-Elektrode/Standard-Wasserstoff-Elektrode und der Reversiblen-Wasserstoff-Elektrode. Allgemein gilt bei den Wasserstoffelektroden für die potenzialeinstellende Reaktion folgende Reaktionsgleichung [14]:



Zur Bestimmung der elektrochemischen Potentialskala wurde die Normal-Wasserstoff-Elektrode/Standard-Wasserstoff-Elektrode verwendet. Diese besitzt gegenüber anderen Bezugselektroden den Vorteil, dass sich ihr Gleichgewichtspotenzial schnell einstellt, reproduzierbar und nahezu zeitkonstant ist. Bei der Normal-Wasserstoff-Elektrode/Standard-Wasserstoff-Elektrode wird ein platinisiertes Blech in saurer wässriger Lösung mit Wasserstoff (1.013 bar) gespült. Eine Protonenaktivität von eins wird dabei angenommen und die Referenz auf 0 V gesetzt. Bei der Reversiblen-Wasserstoff-Elektrode ist die Elektrolytlösung der Referenzelektrode und der Messelektrode nicht wie bei der

Normal-Wasserstoff-Elektrode/Standard-Wasserstoff-Elektrode voneinander getrennt. Der Bezugspunkt ist somit pH-abhängig. Für das pH-abhängige Bezugspotenzial einer Reversiblen-Wasserstoff-Elektrode folgt [14]:

$$\phi^{\text{RHE}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = -\frac{RT}{F} \text{pH}. \quad (\text{A-3})$$

A.4 Thermodynamik

Elektrochemisches Potenzial

Die freie Enthalpie einer Mischung ist definiert als [40]:

$$dG(p, T, N_j) = \underbrace{\frac{\partial G}{\partial T}}_{-S} dT + \underbrace{\frac{\partial G}{\partial p}}_V dp + \sum_j \underbrace{\frac{\partial G}{\partial N_j}}_{\mu_j} dN_j. \quad (\text{A-4})$$

Im letzten Term wird die partielle molare freie Enthalpie als chemisches Potenzial μ_j bezeichnet:

$$\mu_j = \left. \frac{\partial G}{\partial N_j} \right|_{p, T, N_{i \neq j}}. \quad (\text{A-5})$$

Für Phasen- und Reaktionsgleichgewichte spielt diese Größe eine wichtige Rolle und soll deshalb näher betrachtet werden.

μ ist eine Funktion von Druck und Temperatur. Für Mischungen ist das chemische Potenzial einer Spezies außerdem noch von der Aktivität abhängig. Der funktionale Zusammenhang für das chemische Potenzial einer Spezies j ist:

$$\mu_j = \mu_j(p, T, c_j) = \mu_j^*(p, T) + RT \ln a_j. \quad (\text{A-6})$$

Mit der Größe $\mu_j^*(p, T)$ wird das molare chemische Potenzial einer Reinstoffkomponente bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck bezeichnet. Der letzte Term in Gleichung (A-6) beschreibt den Anteil, der durch die Mischung in einem Mehrkomponentensystem zustande kommt. Betrachtet man Flüssigkeiten, kann die Druckkorrektur für die Größe μ_j^* vernachlässigt werden. Ausgehend von Standardbedingungen ($p^0 = 1.013 \text{ bar}$ und $T^0 = 298.15 \text{ K}$) lässt sich das molare chemische Potenzial dann nach folgendem Zusammenhang berechnen:

$$\mu_j^*(p, T) = \mu_j^*(p^0, T^0) + \underbrace{\int_{T^0}^T c_{pj}^*(T) dT - T \int_{T^0}^T \frac{c_{pj}^*(T)}{T} dT}_{\text{Temperaturkorrektur}}. \quad (\text{A-7})$$

Die Temperaturkorrektur enthält die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $c_{pj}^*(T)$. Dies ist eine Funktion der Temperatur und wird meist durch empirisch ermittelte Polynomansätze angegeben. In unserer Arbeit wird c_{pj}^* als konstant angenommen. Dies ist bei den in Batterien nicht allzu gro-

Ben Temperaturänderungen eine gute Näherung. Das chemische Standardpotenzial $\mu_j^*(p^0, T^0)$ (Reinstoffpotenzial der Spezies j bei p^0 und T^0) kann mit Hilfe von tabellierten thermodynamischen Daten ermittelt werden. Benötigt werden hierfür die Standardbildungsenthalpie der Spezies j $h_j^0(p^0, T^0)$ sowie die Standardentropie der Spezies j $s_j^0(p^0, T^0)$:

$$\mu_j^*(p^0, T^0) = h_j^0 - Ts_j^0. \quad (\text{A-8})$$

Bisher wurde nur das molare chemische Potenzial betrachtet. Zusätzlich muss für das elektrochemische Potenzial $\tilde{\mu}_j$ die Energie berücksichtigt werden, die ein geladenes Teilchen j mit dem elektrischen Potenzial ϕ_j besitzt:

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j + z_j F \phi_j. \quad (\text{A-9})$$

Vernachlässigt man für Flüssigkeiten die Druckkorrektur im chemischen Potenzial, ergibt sich für das elektrochemische Potenzial in einer Mischung der Zusammenhang:

$$\tilde{\mu}_j = \underbrace{\left(h_j^0 + \int_{T^0}^T c_{pj}^*(T) dT \right)}_{h_j} - T \underbrace{\left(s_j^0 + \int_{T^0}^T \frac{c_{pj}^*(T)}{T} dT \right)}_{s_j} + RT \ln a_j + z_j F \phi_j. \quad (\text{A-10})$$

Nimmt man zusätzlich noch an, dass die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck keine Funktion der Temperatur ist, folgt für Gleichung (A-10):

$$\tilde{\mu}_j = \underbrace{\left(h_j^0 + c_{pj}^*(T - T^0) \right)}_{h_j} - T \underbrace{\left(s_j^0 + c_{pj}^* \ln \frac{T}{T^0} \right)}_{s_j} + RT \ln a_j + z_j F \phi_j. \quad (\text{A-11})$$

A.5 Kinetik

Butler-Volmer-Gleichung

Der Zusammenhang zwischen Stromdichte und der Aktivierungsüberspannung wird mit der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben. Im Folgenden soll anhand einer Redoxreaktion die Butler-Volmer-Gleichung hergeleitet werden [41, 14]. Nimmt man an, dass im gesamten Potenzialbereich eine elektrochemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, kann durch die Abbildung dieser Reaktion mit der Butler-Volmer-Gleichung die Kinetik im gesamten Potenzialbereich beschrieben werden. Ist die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion für unterschiedliche Potenziale jedoch nicht dieselbe, kann die Kinetik nur durch einen kompletten Reaktionsmechanismus hinreichend beschrieben werden. Die Stromdichte ist dann gleich der Summe der Reaktionsraten.

Elektrochemische Reaktionen in Batterien sind Redoxreaktionen bei denen ein Elektronenübergang zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfindet. Reaktionsgleichung (A-12) stellt das Prinzip einer Redoxreaktion vereinfacht dar:



Werden Elektronen aufgenommen, wird die Spezies „Ox“ reduziert und es entsteht die Spezies „Red“, welche wiederum durch eine Oxidation Elektronen abgeben kann. Die Stromdichte berechnet sich aus den übertragenen Ladungen bzw. der Änderung der Stoffmengenbilanz multipliziert mit der Anzahl übertragener Elektronen sowie der Faradaykonstante:

$$i^A = \frac{I}{A} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = \frac{zF}{A} \left(\frac{dn_{\text{Red}}}{dt} + \frac{dn_{\text{Ox}}}{dt} \right) = \frac{zF}{V_R} (v_{\text{Red}} r_f + v_{\text{Ox}} r_b). \quad (\text{A-13})$$

v_j beschreibt den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten. Für an einer Reaktion beteiligte Edukte ist der stöchiometrische Koeffizient negativ und für Produkte positiv.

Setzt man für die Reaktionsraten die Beziehung $r_f = \prod_{j \in \text{Edukte}} k_f c_j^{-v_j}$ sowie $r_b = \prod_{j \in \text{Produkte}} k_b c_j^{v_j}$ ein, folgt für die Stromdichte,

$$i^A = \frac{zF}{V_R} (v_{\text{Red}} r_f + v_{\text{Ox}} r_b) = \frac{zF}{V_R} (k_f c_{\text{Ox}} - k_b c_{\text{Red}}). \quad (\text{A-14})$$

Hierbei steht c_j für die Konzentrationen der Spezies j . Mit Gleichung (2-16) sowie (2-18) folgt für (A-14):

$$i^A = \frac{zF}{V_R} k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^f}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\phi\right) c_{\text{Ox}} - \exp\left(\frac{\Delta\mu^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \Delta\phi\right) c_{\text{Red}} \right]. \quad (\text{A-15})$$

Ist die Galvani-Potenzialdifferenz $\Delta\phi$ zwischen Elektrode und Elektrolyt gleich dem Elektrodenpotenzial U_{eq} , fließt kein Strom und die Zelle ist im Gleichgewicht. Fließt Strom, ändert sich das Elektrodenpotenzial auf einen neuen Wert. Das Gleichgewichtspotenzial wird um den Anteil der Aktivierungsüberspannung η verändert. Daraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Aktivierungsüberspannung und Galvani-Potenzialdifferenz:

$$\Delta\phi = U_{\text{eq}} + \eta. \quad (\text{A-16})$$

Setzt man die Beziehung für die Galvani-Potenzialdifferenz in Gleichung (A-15) ein, folgt daraus:

$$i^A = \frac{zF}{V_R} k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^f}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} (U_{\text{eq}} + \eta)\right) c_{\text{Ox}} - \exp\left(\frac{\Delta\mu^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} (U_{\text{eq}} + \eta)\right) c_{\text{Red}} \right]. \quad (\text{A-17})$$

Für das Gleichgewicht gilt, dass kein Strom fließt:

$$\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} U_{\text{eq}}\right) c_{\text{Eq,Ox}} = \exp\left(\frac{\Delta\mu^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} U_{\text{eq}}\right) c_{\text{Eq,Red}}. \quad (\text{A-18})$$

Die aus der Literatur bekannte Butler-Volmer-Gleichung ergibt sich nun aus Einsetzen der Gleichung (A-18) in Gleichung (A-17). Außerdem wird angenommen, dass die Kinetik den reaktionsbestimmenden Schritt darstellt. Eine Stofftransportlimitierung würde dafür sorgen, dass mit zunehmenden Aktivierungsüberspannungen die Konzentration der zur elektrochemischen Reaktion benötigten Spezies

„Ox“ an der Phasengrenze stark abnimmt. Nimmt man zusätzlich an, dass sich die Konzentrationen von „Ox“ und „Red“ im gesamten Potenzialbereich im chemischen Gleichgewicht befinden ($c_{\text{Eq,Ox}}$ und $c_{\text{Eq,Red}}$) folgt für die Butler-Vollmer-Gleichung:

$$i^A = \frac{zF}{V_R} k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^f}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} U_{\text{eq}}\right) c_{\text{Eq,Ox}} \left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \right]. \quad (\text{A-19})$$

Die Austauschstromdichte i_0^A kann aus Gleichung (A-19) abgelesen werden:

$$i_0^A = \frac{zF}{V_R} k_0^f T^\beta \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}^f}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} U_{\text{eq}}\right) c_{\text{Eq,Ox}}. \quad (\text{A-20})$$

Vereinfacht ergibt sich die aus der Literatur bekannte Butler-Volmer-Gleichung:

$$i^A = i_0^A \left[\exp\left(\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta\right) \right]. \quad (\text{A-21})$$

Will man mit dieser Gleichung den Elektronenübergang an einer Elektrode beschreiben, müssen nur zwei Parameter bekannt sein bzw. bestimmt werden. Die Austauschstromdichte i_0^A sowie der Durchtritts- bzw. Symmetriefaktor α genügen, um einen einfachen Ansatz zur Modellierung elektrochemischer Reaktionen zu erhalten.

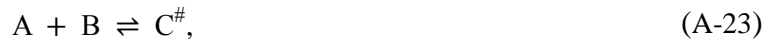
Theorie des Übergangszustands nach Eyring

Die Theorie des Übergangszustands wurde im Jahr 1935 von Henry Eyring aufgestellt. Mit der Theorie können absolute Reaktionsraten von chemischen Elementarreaktionen unter der Berücksichtigung molekularer Größen beschrieben werden. Die molekularen Größen werden mit der Zustandssumme berücksichtigt [42]. Betrachtet wird die Reaktion:



In Abbildung A-3 ist die Modellvorstellung des Reaktionsverlaufs, wenn A mit B zunächst einen aktivierten Komplex bilden, dargestellt. Eyring hat für die Entwicklung der Theorie des Übergangszustands genau dies vorausgesetzt.

In einem Zwischenschritt wird aus A und B zunächst ein aktivierter Komplex $C^\#$ bzw. ein Übergangszustand gebildet:



welcher anschließend zum Produkt P weiterreagiert



Unter der Annahme, dass sich die Edukte A und B mit dem aktivierten Komplex $C^\#$ im „Quasi-Gleichgewicht“ befinden, folgt:

$$\frac{a_{C^\#}}{a_A a_B} = K_{\text{eq}}^\# \quad (\text{A-25})$$

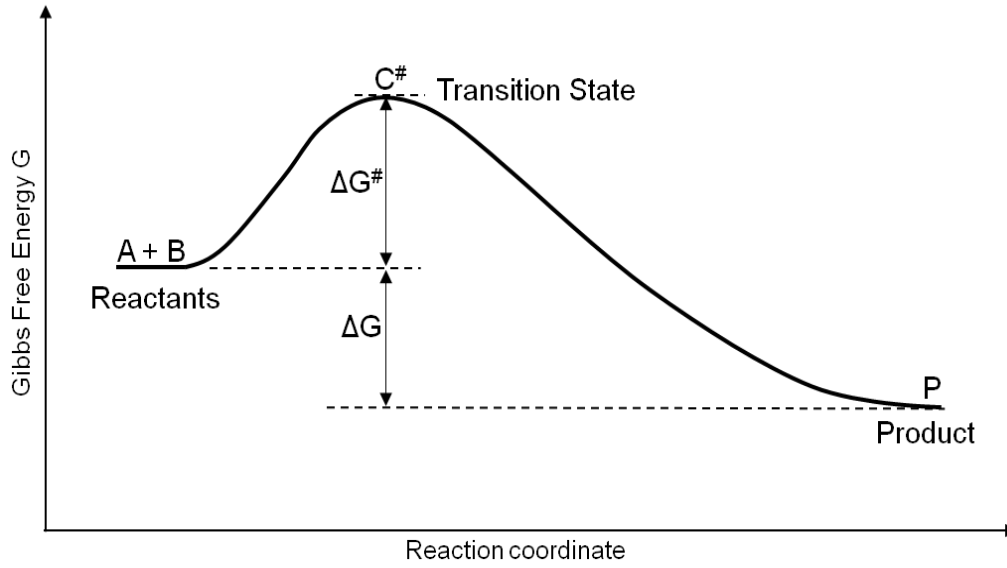


Abbildung A-3: Prinzipieller Verlauf der Freien Gibbs Enthalpie über der Reaktionskoordinate für die Theorie des Übergangszustands [42].

Ein „Quasi-Gleichgewicht“ stellt sich ein, wenn die Beträge der Hin- und Rückreaktionskonstanten groß sind. Ist dies der Fall, stellt sich für diese Reaktion „sofort“ ein Gleichgewichtszustand ein.

Der Quotient aus den Aktivitäten ergibt die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq}}^\#$ der Komplexreaktion. Mit der Beziehung $a_j = \gamma_j c_j$ für eine Spezies j und der Gleichgewichtskonstanten:

$$K_{\text{eq}}^\# = \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (\text{A-26})$$

ergibt sich die Konzentration $c_\#$ des aktivierten Komplexes

$$c_\# = \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) \frac{\gamma_A c_A \gamma_B c_B}{\gamma_\#} \quad (\text{A-27})$$

Für Reaktionen beliebiger Ordnung sowie Reaktionen in jeder beliebigen Phase gilt für die Reaktionskonstante der Vorwärtsreaktion k_f der Zusammenhang:

$$k_f = \underbrace{\kappa K_{\text{eq}}^\#}_{\text{„1“}} \underbrace{\frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h_p} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}}_{\text{„2“}} = \kappa \exp\left(\frac{-\Delta G^\#}{RT}\right) \frac{k_B T}{h_p} \quad (\text{A-28})$$

κ steht für die Wahrscheinlichkeit, dass ein aktivierter Komplex weiterreagiert und das Produkt bildet. Oft wird angenommen, dass alle aktivierten Komplexe weiterreagieren und κ wird gleich eins gesetzt. Term „1“ beschreibt die Gleichgewichtskonstante der Komplexreaktion multipliziert mit der Zustandssumme. Wird eine Bulkphase angenommen, berücksichtigt die Zustandssumme vier translatorische Freiheitsgrade. Term „2“ beschreibt die Geschwindigkeit mit der ein aktivierter Komplex weiterreagiert.

Mit den Gleichungen (A-27) und (A-28) lässt sich nun jede beliebige Vorwärtsreaktionsrate berechnen. Da die Reaktion immer über den aktivierten Komplex abläuft gilt:

$$r_f = \kappa \frac{k_B T}{h_p} c_{\#} = \kappa \frac{k_B T}{h_p} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}\right) \frac{\gamma_A c_A \gamma_B c_B}{\gamma_{\#}}. \quad (\text{A-29})$$

Unter der Annahme einer idealen Mischung können die Aktivitätskoeffizienten zu 1 gesetzt werden. Nimmt man außerdem $\kappa = 1$ an folgt:

$$r_f = \frac{k_B T}{h_p} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}\right) c_A c_B. \quad (\text{A-30})$$

Als einfachste Annahme gilt für jede chemische Reaktion, egal in welcher Phase diese stattfindet:

$$k_f = \frac{k_B}{h_p} T \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}\right). \quad (\text{A-31})$$

Der Vergleich mit (2-17) liefert:

$$k_0^f = \frac{k_B}{h_p} \quad (\text{A-32})$$

sowie für den Temperaturexponenten $\beta = 1$. Die Aktivierungsenergie E_{act}^f ist gleich der Freien Gibbschen Enthalpie, welche zur Bildung des aktivierten Komplexes benötigt wird.

A.6 Transporttheorien

Zur Beschreibung des Stofftransports im Elektrolyt ist die Berechnung des Materialstroms jeder Spezies von großer Bedeutung. Unter der Annahme, dass die Ionenkonzentration im Vergleich zur Lösemittelkonzentration klein ist, kann mit Hilfe der „Dilute-Solution-Theory“ der Stoffstrom berechnet werden. Gleichung (2-40) gilt dann auch für Lösungen mit mehr als zwei Komponenten. Wird aber angenommen, dass die Ionenkonzentration gegenüber der Konzentration des Lösemittels nicht vernachlässigbar klein ist, kann Gleichung (2-40) nur noch für binäre Stoffgemische verwendet werden. Hier versagt die Beschreibung des Stoffstroms der Spezies j mit nur einem effektiven Diffusionskoeffizienten. Es existieren mehr als zwei unabhängige Konzentrationsgradienten und der Stoffstrom jeder Spezies j wird von beiden Gradienten beeinflusst. Zur korrekten Berechnung des Stoffstroms einer Spezies j wird deshalb oftmals die „Concentrated Solution Theory“ herangezogen [41].

Concentrated Solution Theory

Die „Concentrated Solution Theory“ wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben [41]:

$$c_j \nabla \tilde{\mu}_j = \sum_i K_{ji} (w_i - w_j). \quad (\text{A-33})$$

Die treibende Kraft, die die Bewegung einer Komponente j verursacht, wird mit dem Term $-c_j \nabla \tilde{\mu}_j$ beschrieben. Dabei berücksichtigt der Gradient des chemischen Potentials sowohl Migration als auch

Diffusion. Die Größe K_{ji} beschreibt die Wechselwirkung zwischen Spezies j und i . w_i bzw. w_j stehen für die durchschnittliche Geschwindigkeit der Komponenten i und j , nicht zu verwechseln mit der Geschwindigkeit eines einzelnen Moleküls. Die relative Bewegung einer Komponente i zu einer anderen Komponente j wird durch den Term in der Summe dargestellt. Den Wechselwirkungskoeffizienten K_{ji} kann man mit folgender Beziehung weiter auflösen:

$$c_j \nabla \tilde{\mu}_j = RT \sum_i \frac{c_j c_i}{c_T D_{ji}} (w_i - w_j). \quad (\text{A-34})$$

Außerdem gilt $K_{ji} = K_{ij}$ bzw.:

$$D_{ji} = D_{ij}. \quad (\text{A-35})$$

Der Diffusionskoeffizient D_{ji} beschreibt hierbei die Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen und c_T steht für die Gesamtkonzentration der Lösung.

Im Falle einer binären Elektrolytlösung besteht die Lösung aus Anionen, Kationen und Lösemittel. Gleichung (A-33) liefert dafür:

$$c_+ \nabla \tilde{\mu}_+ = K_{sol+} (w_{sol} - w_+) + K_{+-} (w_- - w_+) \quad (\text{A-36})$$

und

$$c_- \nabla \tilde{\mu}_- = K_{sol-} (w_{sol} - w_-) + K_{+-} (w_+ - w_-). \quad (\text{A-37})$$

Die Teilchenstromdichten der Anionen und Kationen ergeben sich mit Einführung der Stromdichte i^A zu:

$$\dot{n}_+ = c_+ w_+ = - \frac{v_+ D}{v RT} \frac{c_T}{c_{sol}} c \nabla \mu_e + \frac{i^A t_+^{sol}}{z_+ F} + c_+ w_{sol} \quad (\text{A-38})$$

sowie

$$\dot{n}_- = c_- w_- = - \frac{v_- D}{v RT} \frac{c_T}{c_{sol}} c \nabla \mu_e + \frac{i^A t_-^{sol}}{z_- F} + c_- w_{sol}. \quad (\text{A-39})$$

v_+ steht für die Anzahl der Kationen, in die ein Molekül dissoziiert. v_- steht für die Anzahl der Anionen, die bei der Dissoziation entstehen. Es gilt $v = v_+ + v_-$. Mit $\mu_e = v_+ \mu_+ + v_- \mu_-$ wird das chemische Potenzial des Elektrolyts in Lösung beschrieben. Der Diffusionskoeffizient des Elektrolyts wird berechnet nach:

$$D = \frac{D_{sol+} D_{sol-} (z_+ - z_-)}{z_+ D_{sol+} - z_- D_{sol-}} \quad (\text{A-40})$$

und für die Transportzahlen bezüglich der Lösemittelgeschwindigkeit ergibt sich

$$t_+^{sol} = 1 - t_-^{sol} = \frac{z_+ D_{sol+}}{z_+ D_{sol+} - z_- D_{sol-}}. \quad (\text{A-41})$$

Der Diffusionskoeffizient des Salzes D_s kann gemessen werden und steht mit dem Diffusionskoeffizienten des Lösemittels D in folgendem Zusammenhang:

$$D_s = D \frac{c_T}{c_{sol}} \left(1 + \frac{d \ln(\gamma_{+-})}{d \ln(m)} \right). \quad (A-42)$$

m ist die Molalität der gelösten Ionen und γ_{+-} steht für den zugehörigen Aktivitätskoeffizienten. Wird das chemische Potenzial mit dem Konzentrationsgradienten beschrieben, erhält man

$$\frac{D}{vRT} \frac{c_T}{c_{sol}} c \nabla \mu_e = D_s \left(1 - \frac{d \ln(c_{sol})}{d \ln(c)} \right) \nabla c. \quad (A-43)$$

Diese Beziehung kann man nun in Gleichung (A-38) und Gleichung (A-39) einsetzen und damit die Teilchenstromdichte der Ionen berechnen.

Dilute Solution Theory

Die „Dilute Solution Theory“ stellt eine Vereinfachung der „Concentrated Solution Theory“ dar. Wendet man Gleichung (A-34) unter der Annahme an, dass die Konzentration aller Ionen gegenüber der Konzentration des Lösemittels vernachlässigbar klein ist $c_{sol} \gg c_{j,i}, \dots$, wechselwirkt immer nur die betrachtete Komponente mit dem Lösemittel. In Gleichung (A-34) ist somit nur ein Term der Summe von Bedeutung [41]:

$$c_j \nabla \tilde{\mu}_j = RT \frac{c_j c_{sol}}{c_T D_{jsol}} (w_{sol} - w_j). \quad (A-44)$$

Mit $c_T \approx c_{sol}$ ergibt sich für die Teilchenstromdichte \dot{n}_j der Komponente j :

$$\dot{n}_j = - \frac{D_{jsol}}{RT} c_j \nabla \tilde{\mu}_j + c_j w_{sol}. \quad (A-45)$$

Der Gradient des elektrochemischen Potenzials enthält sowohl die treibende Kraft für die Diffusion als auch für Migration. Mit der Nernst-Einstein-Beziehung folgt:

$$\dot{n}_j = - \frac{z_j D_{jsol}}{RT} c_j \nabla \phi - D_{jsol} \nabla c_j. \quad (A-46)$$

A.7 Mathematische Operatoren

Je nachdem wie man die Handlungsanweisung „Nabla“ ∇ auf eine Größe wie z.B. die Konzentration anwendet, erhält man entweder den Gradienten oder die Divergenz [43]:

$$\nabla := \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad (A-47)$$

$$\text{grad } c = \nabla c = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) c = \left(\frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z} \right), \quad (\text{A-48})$$

$$\text{div } c = \nabla \cdot c = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot c = \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}. \quad (\text{A-49})$$

Der Gradient und die Divergenz werden oftmals hintereinander angewandt:

$$\text{div (grad } c) = \nabla \cdot (\nabla c) = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (\text{A-50})$$

Literaturverzeichnis

- [1] T. Jacob, J. A. Keith und G. Jerkiewicz, „Theoretical Investigations of the Oxygen Reduction Reaction on Pt(111),“ *A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, Volume 11*, 2779-2794, 2010.
- [2] T. Jacob und J. A. Keith, „Theoretische Untersuchungen zu potentialabhängigen und konkurrierenden Mechanismen der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion an Pt(111),“ *Angewandte Chemie, Volume 122*, 9711-9716, 2010.
- [3] J. A. Keith und T. Jacob, „Computational Simulations on the Oxygen Reduction Reaction in Electrochemical Systems,“ in *Theory and Experiment in Electrocatalysis*, Ulm, Springer, 2010, 89-132.
- [4] A. B. Anderson und T. Zhang, „Oxygen reduction on platinum electrodes in base: Theoretical study,“ *Electrochimica Acta, Volume 53*, 982-989, 2007.
- [5] P. Légaré, „Interactions of oxygen with Pt(111) surface in wide conditions range. A DFT-based thermodynamical simulation,“ *Surface Science, Volume 580*, 137-144, 2005.
- [6] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard und H. Jónsson, „Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode,“ *The Journal of Physical Chemistry B, Volume 108*, 17886-17892, 2004.
- [7] B. Horstmann, T. Danner und W. G. Bessler, „Crystallization in aqueous lithium-oxygen batteries with gas-diffusion electrodes,“ unpublished to be submitted in 2012.
- [8] J. Conti, P. Holtberg et al., „International Energy Outlook 2011,“ U.S. Energy Information Administration, Washington DC, 2011.
- [9] S. Shafiee und E. Topal, „When will fossil fuel reserves be diminished?,“ *Energy Policy, Volume 37*, 181–189, 2009.
- [10] H. Rempel, S. Schmidt, U. Schwarz-Schampera et al., „Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2006,“ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 2006.
- [11] Bundesregierung Deutschland, „Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität,“ Berlin, 2009.
- [12] J. Nitsch et al., „Leitstudie 2008-Ausbaustrategie Erneuerbare Energien,“ BMU, Stuttgart, 2008.
- [13] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson und W. Wilcke, „Lithium-Air Battery: Promises and Challenges,“ *The Journal of Physical Chemistry Letters, Volume 1*, 2193-2203, 2010.
- [14] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, Weinheim: Wiley-VHC, 2005.

- [15] J. Christensen, P. Albertus, R. S. Sanchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed und A. Kojic, „A Critical Review of Li/Air Batteries,“ *The Journal of The Electrochemical Society*, Volume 159, R1-R30, 2012.
- [16] C. H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, Weinheim: Wiley-VCH, 1998.
- [17] J. P. Neidhardt, D. N. Fronczek, T. Jahnke, T. Danner, B. Horstmann und W. G. Bessler, „A flexible framework for modeling multiple solid, liquid and gaseous phases in batteries and fuel cells,“ *The Journal of Electrochemical Society*, in press, 2012.
- [18] W. G. Bessler, S. Gewies und M. Vogler, „A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells,“ *Electrochimica Acta*, Volume 53, 1782-1800, 2007.
- [19] W. G. Bessler, *DENIS-Scientific software for the simulation of detailed electrochemistry and multi-scale transport in the context of fuel cells and catalysis (User Manual and Developer Manual)*, Stuttgart: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)-ITT, 2011.
- [20] P. Deuffhard, E. Hairer und J. Zugck, „One-step and Extrapolation Methods for Differential-Algebraic Systems,“ in *Numerische Mathematik, Volumen 51*, Berlin, Springer, 1987, 501-516.
- [21] D. Goodwin et al., „cantera-An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes,“ California Institute of Technology, [Online]. Available: <http://code.google.com/p/cantera/>. [Zugriff am 10 Juni 2012].
- [22] K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, Berkeley, California: Wiley, 1992.
- [23] V. Tripković, E. Skúlason, S. Siahrostami, J. K. Nørskov und J. Rossmeisl, „The oxygen reduction reaction mechanism on Pt(111) from density functional theory calculations,“ *Electrochimica Acta*, Volume 55, 7975-7981, 2010.
- [24] Y. Sha, T. H. Yu, B. V. Merinov und W. A. Goddard, „Predictions of the Dependence of the Fuel Cell Oxygen Reduction Reactions on Operating Voltage from DFT Calculations,“ *The Journal of Physical Chemistry*, Volume 116, 6166-6173, 2012.
- [25] E. Yeager, „Dioxygen electrocatalysis: mechanisms in relation to catalyst structure,“ *Journal of Molecular Catalysis*, Volume 38, 5-25, 1986.
- [26] M. Tarasevich, A. Sadowski und E. Yeager, „Oxygen Electrochemistry,“ in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol.7. Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes*, Plenum, 1983.
- [27] J. P. Hoare, The Electrochemistry of Oxygen, Warren, Michigan: Interscience Publishers, 1968.
- [28] J. Spendelow und A. Wieckowski, „Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media,“ *Physical Chemistry Chemical Physics*, Volume 9, 2654–2675, 2007.
- [29] H. S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan und G. Razumney, „Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Volume 69, 195-201, 1976.

- [30] U. R. Evans, „Cathodic Reduction of Oxygen in Fuel Cells and Corrosion Cells,“ *Nature, Volume 218*, 602-603, 1968.
- [31] J. R. Goldstein und A. C. C. Tseung, „A Joint Pseudo-splitting/Peroxide Mechanism for Oxygen Reduction at Fuel Cell Cathodes,“ *Nature, Volume 222*, 869-870, 1969.
- [32] N. Ramaswamy und S. Mukerjee, „Influence of Inner- and Outer-Sphere Electron Transfer Mechanisms during Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Alkaline Media,“ *The Journal of Physical Chemistry, Volume 115*, 18015-1826, 2011.
- [33] P. Atkins und J. de Paula, „Data Section,“ in *Physical Chemistry, Seventh Edition*, New York, W. H. Freeman and Company, 2002, 1071-1111.
- [34] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres und D. A. King, „General Model for Water Monomer Adsorption on Close-Packed Transition and Noble Metal Surfaces,“ *Physical Review Letters, Volume 90*, 216102-1 - 216102-4, 2003.
- [35] L. Genies, Y. Bultel, R. Faure und R. Durand, „Impedance study of the oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles in alkaline media,“ *Electrochimica Acta, Volume 48*, 3879-3890, 2003.
- [36] S. D. Miller, N. İnoğlu und J. R. Kitchin, „Configurational correlations in the coverage dependent adsorption energies of oxygen atoms on late transition metal fcc(111) surfaces,“ *The Journal of Chemical Physics, Volume 134*, 104709-1 - 104709-7, 2011.
- [37] Y. K. Park, P. Aghalayam und D. G. Vlachos, „A Generalized Approach for Predicting Coverage-Dependent Reaction Parameters of Complex Surface Reactions: Application to H₂ Oxidation over Platinum,“ *The Journal of Physical Chemistry A, Volume 103*, 8101-8107, 1999.
- [38] M. Ramanathan, V. Ramani und J. Prakash, „Kinetics of the oxygen reduction reaction on Pd₃M (M=Cu, Ni, Fe) electrocatalysts synthesized at elevated annealing temperatures,“ *Electrochimica Acta, Volume 75*, 254-261, 2012.
- [39] K. Jayasayee, J. A. R. Van Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. M. Hensen und F. A. de Bruijn, „Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals,“ *Applied Catalysis B: Environmental, Volumes 111-112*, 515-526, 2011.
- [40] A. Pfennig, *Thermodynamik der Gemische*, Aachen: Springer, 2004.
- [41] J. S. Newman und K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, Third Edition, Kalifornien, Berkeley: Wiley-Interscience, 2004.
- [42] H. Eyring, „The activated complex and the absolute rate of chemical reactions,“ *Chemical Reviews, Volume 17*, 65-77, 1935.
- [43] W. Kimmerle und M. Stroppel, *Analysis für Ingenieure, Mathematiker und Physiker*, 1. Auflage, Stuttgart: edition delkhofen, 2006.